

日 本 国 特 許 庁  
JAPAN PATENT OFFICE

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office

出 願 年 月 日

Date of Application:

2002年 9月18日

出 願 番 号

Application Number:

特願2002-271717

[ ST.10/C ]:

[ JP 2002-271717 ]

出 願 人

Applicant(s):

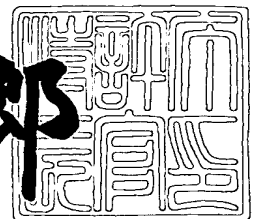
富士写真フイルム株式会社

Makoto KIKUCHI, et al. Q77015  
SILVER HALIDE PHOTOGRAPHIC EMULSION  
Filing Date: September 16, 2003  
Mark Boland 202-293-7060  
(1)

2003年 5月13日

特 許 庁 長 官  
Commissioner,  
Japan Patent Office

太田信一郎



出証番号 出証特2003-3035256

【書類名】 特許願

【整理番号】 A000204345

【提出日】 平成14年 9月18日

【あて先】 特許庁長官 殿

【国際特許分類】 G03C 1/035  
G03C 1/005

【発明の名称】 ハロゲン化銀写真乳剤

【請求項の数】 1

【発明者】

    【住所又は居所】 神奈川県南足柄市中沼 2 1 0 番地 富士写真フイルム株式会社内

    【氏名】 菊池 信

【発明者】

    【住所又は居所】 神奈川県南足柄市中沼 2 1 0 番地 富士写真フイルム株式会社内

    【氏名】 細谷 陽一

【発明者】

    【住所又は居所】 神奈川県南足柄市中沼 2 1 0 番地 富士写真フイルム株式会社内

    【氏名】 古澤 元一

【特許出願人】

    【識別番号】 000005201

    【氏名又は名称】 富士写真フイルム株式会社

【代理人】

    【識別番号】 100058479

    【弁理士】

    【氏名又は名称】 鈴江 武彦

    【電話番号】 03-3502-3181

【選任した代理人】

【識別番号】 100084618

【弁理士】

【氏名又は名称】 村松 貞男

【選任した代理人】

【識別番号】 100068814

【弁理士】

【氏名又は名称】 坪井 淳

【選任した代理人】

【識別番号】 100092196

【弁理士】

【氏名又は名称】 橋本 良郎

【選任した代理人】

【識別番号】 100091351

【弁理士】

【氏名又は名称】 河野 哲

【選任した代理人】

【識別番号】 100088683

【弁理士】

【氏名又は名称】 中村 誠

【手数料の表示】

【予納台帳番号】 011567

【納付金額】 21,000円

【提出物件の目録】

【物件名】 明細書 1

【物件名】 図面 1

【物件名】 要約書 1

【包括委任状番号】 9800696

【ブルーフの要否】 要

【書類名】 明細書

【発明の名称】 ハロゲン化銀写真乳剤

【特許請求の範囲】

【請求項 1】 下記 (i) から (i v) を満たすエピタキシャル接合型平板粒子が全粒子の 1 0 0 ないし 5 0 % (粒子個数比率) を占めることを特徴とするハロゲン化銀写真乳剤。

(i) ホスト平板粒子が、{1 1 1} 面を主平面とし、2 枚の平行な双晶面を有する沃臭化銀又は沃塩臭化銀平板粒子である。

(i i) 前記ホスト平板粒子のコーナー部のみに形成されたハロゲン化銀エピタキシャル接合部を 1 粒子当たり少なくとも 1 個有する。

(i i i) 前記ハロゲン化銀エピタキシャル接合部の外表面の一部がホスト平板粒子の主平面に平行な面を有する。

(i v) 前記ハロゲン化銀エピタキシャル接合部の外表面の一部が {1 0 0} 面を有する。

【発明の詳細な説明】

【0 0 0 1】

【発明の属する技術分野】

本発明は、高感度かつ階調の改良されたハロゲン化銀乳剤に関するものである。

【0 0 0 2】

【従来の技術】

ハロゲン化銀写真感光材料において、ハロゲン化銀平板状粒子（以下、「平板粒子」とも呼ぶ。）は多くの利点を有するため、当該分野では広く用いられるようになっており、近年その技術の進歩は目覚ましい。平板粒子は、比表面積が大きく光吸収に寄与する増感色素のハロゲン化銀粒子への吸着量を増やすことができ、結果として高感度化を達成できることは当該技術分野では周知の事実である。当該分野では、平板粒子の『高感度化』は一つの重要な課題である。高感度化のための技術が当該技術分野において鋭意研究されてきた。最近では、平板粒子の高感度化のための技術として、例えば、エピタキシャル接合を用いた増感法が開

示されている（例えば、特許文献 1 参照。）。しかしながら、上記特許出願明細書に記載されている技術でも『高感度化』は不十分であり、さらに高感度な写真感光材料を開発してゆく上で、新たな平板粒子の高感度化技術が強く望まれていた。

【 0 0 0 3 】

本発明は、従来の技術では成し得なかった高感度を実現したものである。上記特許文献をはじめとする従来の技術文献には本発明の特徴である、ホスト平板粒子のコーナー部にエピタキシャル接合を有し、かつ該接合部の外表面の一部がホスト粒子の主平面に平行な面及び  $\{100\}$  面を有し、さらには該接合部に転位線を有する粒子であることを特徴とする乳剤によって、高感度かつ階調の改良された写真性能が得られることを示唆する記載は見当たらない。

【 0 0 0 4 】

【特許文献 1】

特開 2 0 0 1 - 2 3 5 8 2 1 号公報

【 0 0 0 5 】

【発明が解決しようとする課題】

本発明者らは、特に感度/粒状比等の写真性能に優れる平板粒子において、エピタキシャル接合による増感方法に取り組んだが、上記の従来技術では高感度化が不十分であり、また階調についても高階調への改良が必要であることが明らかになった。

【 0 0 0 6 】

本発明の目的は、高感度かつ階調の改良された、優れたハロゲン化銀写真乳剤を提供とそれを用いたハロゲン化銀写真感光材料を提供することにある。

【 0 0 0 7 】

【課題を解決するための手段】

本発明者らは、エピタキシャル接合を用いた平板粒子による増感方法の確立に取り組み、ホスト平板粒子の主平面に平行な面及び  $\{100\}$  面を外表面の一部として有するエピタキシャル接合部をホスト平板粒子のコーナー部のみに形成することで高感度かつ階調の改良された写真乳剤が得られることを初めて見出した

。さらには該接合部内に転位線を導入することでますます高感度かつ階調の改良された写真乳剤が得られることを発見した。

【0008】

すなわち、以下のハロゲン化銀写真乳剤及びこれを含有するハロゲン化銀写真感光材料である。

(1) 下記 (i) から (i v) を満たすエピタキシャル接合型平板粒子が全粒子が全粒子の 100 ないし 50 % (粒子個数比率) を占めることを特徴とするハロゲン化銀写真乳剤。

(i) ホスト平板粒子が、{111} 面を主平面とし、2 枚の平行な双晶面を有する沃臭化銀又は沃塩臭化銀平板粒子である。

(ii) 前記ホスト平板粒子のコーナー部のみに形成されたハロゲン化銀エピタキシャル接合部を 1 粒子当たり少なくとも 1 個有する。

(iii) 前記ハロゲン化銀エピタキシャル接合部の外表面の一部がホスト平板粒子の主平面に平行な面を有する。

(iv) 前記ハロゲン化銀エピタキシャル接合部の外表面の一部が {100} 面を有する。

【0009】

(2) 前記 (i) から (i v) を満たすエピタキシャル接合型平板粒子が全粒子の 100 ないし 80 % (粒子個数比率) を占めることを特徴とするハロゲン化銀写真乳剤。

【0010】

(3) 前記 (i) から (i v) に加えて、下記 (v) を満たすエピタキシャル接合型平板粒子が全粒子の 100 ないし 50 % (粒子個数比率) を占めることを特徴とするハロゲン化銀写真乳剤。

(v) ホスト平板粒子のコーナー部のみにハロゲン化銀エピタキシャル接合部を 1 粒子当たり 3 ないし 6 個有する。

【0011】

(4) 前記 (i) から (v) を満たすエピタキシャル接合型平板粒子が全粒子の 100 ないし 80 % (粒子個数比率) を占めることを特徴とするハロゲン化

銀写真乳剤。

【0012】

(5) ハロゲン化銀エピタキシャル接合部の少なくとも1個が少なくとも1本の転位線を有することを特徴とする(1)～(4)のいずれか一項に記載のハロゲン化銀写真乳剤。

【0013】

(6) ハロゲン化銀エピタキシャル接合部の少なくとも1個が接合部内に(A)エピタキシャル接合部の内部領域と、(B)エピタキシャル接合部の外側領域とを有することを特徴とする(1)～(5)のいずれか一項に記載のハロゲン化銀写真乳剤。

【0014】

(7) 支持体上に少なくとも1層のハロゲン化銀乳剤層を有するハロゲン化銀写真感光材料において、該ハロゲン化銀乳剤層の少なくとも1層が前記(1)ないし(6)のいずれか1項に記載のハロゲン化銀写真乳剤を含むことを特徴とするハロゲン化銀写真感光材料。

【0015】

【発明の実施の態様】

本発明の好ましい態様の1つは、以下のハロゲン化銀写真乳剤である。すなわち、全粒子の100ないし50%（粒子個数比率）が、{111}面を主平面とし2枚の平行な双晶面を有する沃塩臭化銀平板粒子からなり、ホスト平板粒子のコーナー部のみに形成されたハロゲン化銀エピタキシャル接合部を1粒子当たり1ないし6個有しており、該エピタキシャル接合部の外表面の一部がホスト粒子の主平面に平行な面及び{100}面を有し、さらには該エピタキシャル接合部の各々が少なくとも1本の転位線を有し、該エピタキシャル接合部の各々が接合部内に(A)臭化銀含有率が30モル%以下の領域と(B)臭化銀含有率が30モル%以上の領域とを有していることを特徴とするハロゲン化銀写真乳剤である。

【0016】

まず、本発明のハロゲン化銀粒子の形状について述べる。

## 【 0 0 1 7 】

本発明のハロゲン化銀乳剤は平板粒子を宿主粒子として、粒子コーナ一部のみにハロゲン化銀エピタキシャル接合部を1粒子当たり少なくとも1個有する粒子を含む。

## 【 0 0 1 8 】

本発明の乳剤の宿主粒子は2つの対向する平行な{1 1 1}主平面を有し、2枚の平行な双晶面を有する平板粒子からなる。双晶面とは{1 1 1}面の両側ですべての格子点のイオンが鏡像関係にある場合にこの{1 1 1}面のことをいう。この宿主平板粒子は、粒子を主平面に対して垂直方向から見た時、三角形状、六角形状もしくはこれらが丸みを帯びた円形状をしており、それぞれ互いに平行な外表面を有している。

## 【 0 0 1 9 】

本発明の乳剤の宿主粒子は隣接辺比率（最大辺長／最小辺長）が1.5ないし1である六角形状の平板粒子が粒子個数比で全粒子の100ないし50%を占めることが好ましい。より好ましくは100ないし70%、さらに好ましくは100ないし80%を占める。本発明の乳剤はより好ましくは、隣接辺比率（最大辺長／最小辺長）が1.2ないし1である六角形状の平板粒子が粒子個数比で全粒子の100ないし50%を占める。さらに好ましくは100ないし70%、特に好ましくは100ないし80%を占める。平板粒子の主表面の形が丸みを帯びた三角形状や六角形状である場合、主表面の辺の長さは各辺を延長することにより形成される仮想の三角形や六角形の辺の長さとする。上記六角形状以外の平板粒子が混入すると粒子間の均質性の点で好ましくない。

## 【 0 0 2 0 】

本発明の乳剤の宿主粒子は平均等価円相当直径が0.3ないし7.0  $\mu\text{m}$ であることが好ましく、より好ましくは1ないし5  $\mu\text{m}$ 、さらに好ましくは1.5ないし4  $\mu\text{m}$ である。これらの範囲外では本発明の効果が得られにくく好ましくない。

## 【 0 0 2 1 】

本発明の乳剤の宿主粒子は平均粒子厚みが0.03ないし0.3  $\mu\text{m}$ である



ことが好ましく、より好ましくは0.04ないし0.2  $\mu\text{m}$ 、さらに好ましくは0.05ないし0.15  $\mu\text{m}$ である。これらの範囲外では本発明の効果が得られにくく好ましくない。

## 【0022】

平板粒子の等価円相当直径は、例えばレプリカ法による透過電子顕微鏡写真を撮影して個々の粒子の投影面積と等しい面積を有する円の直径を求める。

## 【0023】

粒子厚みはエピタキシャル沈着のために単純にはレプリカの影（シャドー）の長さからは算出できない。しかしながらエピタキシャル沈着する前のレプリカの影の長さを測定することにより算出できる。もしくはエピタキシャル沈着後でも平板粒子を塗布した試料を切断しその断面の電子顕微鏡写真を撮影して容易にもとめることができる。

## 【0024】

ハロゲン化銀粒子の厚みに対する等価円相当直径の比をアスペクト比という。すなわち、個々のハロゲン化銀粒子の投影面積の円相当直径を粒子厚みで割った値である。

## 【0025】

本発明の乳剤のホスト平板粒子は平均アスペクト比が2ないし200であることが好ましく、より好ましくは4ないし100、さらに好ましくは8ないし50である。これらの範囲外では本発明の効果が得られにくく好ましくない。

## 【0026】

本発明の乳剤のホスト平板粒子は双晶面間隔を米国特許第5,219,720号明細書に記載の様に0.012  $\mu\text{m}$ 以下にしたり、特開平5-249585号公報に記載の様に{111}主平面間距離／双晶面間隔を15以上にしても良く、目的に応じて選んで良い。

## 【0027】

双晶面は透過型電子顕微鏡を用いて観察し得る。具体的には平板粒子が支持体に対してほぼ平行に配列した試料を作成し、これをダイヤモンドナイフで切削することにより厚さ約0.1  $\mu\text{m}$ の切片を作成する。その切片を透過電子顕微鏡で

観察することにより平板粒子の双晶面を検知することが出来る。電子線が双晶面を通り抜ける際、電子波に位相のずれが生じるため、その存在が認められることになる。

## 【 0 0 2 8 】

本発明の乳剤は単分散な粒子からなることが好ましい。本発明の乳剤の全粒子における粒子サイズ（等価球相当直径）分布の変動係数としては 3 5 % ないし 3 % であることが好ましく、より好ましくは 2 5 % ないし 3 %、さらに好ましくは 2 0 % ないし 3 % である。等価球相当直径分布の変動係数とは個々の平板粒子の等価球相当直径のばらつき（標準偏差）を平均等価球相当直径で割った値に 1 0 0 を乗じたものである。全平板粒子の等価球相当直径分布の変動係数が 3 5 % を超えると粒子間の均質性の点で好ましくない。また、3 % を下回る乳剤は調製が困難である。

## 【 0 0 2 9 】

本発明の乳剤の全粒子における等価円相当直径分布の変動係数は 4 0 % ないし 3 % であることが好ましく、より好ましくは 3 0 % ないし 3 %、さらに好ましくは 2 0 % ないし 3 % である。等価円相当直径分布の変動係数とは個々の粒子の等価円相当直径のばらつき（標準偏差）を平均等価円相当直径で割った値に 1 0 0 を乗じたものである。全粒子の等価円相当直径分布の変動係数が 4 0 % を超えると粒子間の均質性の点で好ましくない。また、3 % を下回る乳剤は調製が困難である。

## 【 0 0 3 0 】

本発明の乳剤の全平板粒子における粒子厚み分布の変動係数としては 2 5 % ないし 3 % あることが好ましく、より好ましくは 2 0 % ないし 3 %、さらに好ましくは 1 5 % ないし 3 % である。粒子厚み分布の変動係数とは個々の平板粒子の粒子厚みのばらつき（標準偏差）を平均粒子厚みで割った値に 1 0 0 を乗じたものである。全平板粒子の粒子厚み分布の変動係数が 2 5 % を超えると粒子間の均質性の点で好ましくない。また、3 % を下回る乳剤は調製が困難である。

## 【 0 0 3 1 】

また、本発明の乳剤の全平板粒子における双晶面間隔分布の変動係数としては 2 5 % ないし 3 % あることが好ましく、より好ましくは 2 0 % ないし 3 %、さらに好

ましくは 15 ないし 3 % である。双晶面間隔分布の変動係数とは個々の平板粒子の双晶面間隔の厚みのばらつき（標準偏差）を平均双晶面間隔で割った値に 100 を乗じたものである。全平板粒子の双晶面間隔分布の変動係数が 25 % を超えると粒子間の均質性の点で好ましくない。また、3 % を下回る乳剤は調製が困難である。

#### 【 0 0 3 2 】

次に本発明の乳剤粒子の組成、構造について述べる。

本発明で用いるハロゲン化銀エピタキシャル接合型平板粒子のハロゲン化銀組成は沃塩臭化銀である。基本的にホスト平板粒子は沃臭化銀もしくは沃塩臭化銀でありエピタキシャル接合部が塩臭化銀もしくは沃塩臭化銀の組み合わせからなる。ホスト平板粒子とエピタキシャル接合部とを合わせた粒子の塩化銀含有率は 0.5 ないし 10 モル % であることが好ましく、より好ましくは 1 ないし 8 モル % である。平板粒子の沃化銀含有率は 2 ないし 25 モル % であることが好ましく、より好ましくは 5 モル % 以上 20 モルである。

#### 【 0 0 3 3 】

本発明の乳剤は、ホスト平板粒子とエピタキシャル接合部を合わせた粒子の粒子間における塩化銀含有率分布が均一であることが好ましく、塩化銀含有率分布の変動係数が 20 % 以下であることが好ましい。

#### 【 0 0 3 4 】

また、本発明の乳剤は、ホスト平板粒子及びエピタキシャル接合部を合わせた粒子の粒子間における沃化銀含有率分布が均一であることが好ましく、沃化銀含有率分布の変動係数が 20 % 以下が好ましい。

#### 【 0 0 3 5 】

粒子間の塩化銀含有率及び沃化銀含有率の変動係数は E P M A 法 ( E l e c t r o n - P r o b e M i c r o A n a l y z e r 法 ) を用いることにより容易に求めることができる。この方法は、乳剤粒子を互いに接触しないようによく分散したサンプルを作成し電子ビームを照射する。電子線励起による X 線分析により、極微小な部分の元素分析が行なえる。この方法を用いて、各粒子から放射される銀および沃素の特性 X 線強度を求めることにより、個々の粒子のハロゲン

組成が決定できる。少なくとも 1 0 0 個の粒子について E P M A 法によりハロゲン組成を確認すれば、その乳剤が本発明に係る乳剤であるか否かは判断できる。塩化銀含有率及び沃化銀含有率分布の変動係数とは、少なくとも 1 0 0 個の粒子についての各々の分布の標準偏差を各々の平均含有率で割り、1 0 0 を乗じたものである。

## 【 0 0 3 6 】

次に、エピタキシャル接合に関して説明する。

本発明の乳剤は全粒子の 1 0 0 ないし 5 0 % (粒子個数比率) を、ホスト平板粒子のコーナー部のみに形成されたハロゲン化銀エピタキシャル接合部を 1 粒子当たり少なくとも 1 個有する粒子が占め、より好ましくは全粒子の 1 0 0 ないし 8 0 % (粒子個数比率) を占める。

## 【 0 0 3 7 】

また、更に好ましくは本発明の乳剤は全粒子の 1 0 0 ないし 5 0 % (粒子個数比率) を、ホスト平板粒子のコーナー部のみに形成されたハロゲン化銀エピタキシャル接合部を 1 粒子当たり少なくとも 3 ないし 6 個有する粒子が占め、より好ましくは全粒子の 1 0 0 ないし 8 0 % (粒子個数比率) を占める。

## 【 0 0 3 8 】

コーナー部とは、平板粒子を主平面に垂直方向から見たときの三角形もしくは六角形状の頂点部から、半径  $r$  の円を書いた時の円の内側領域のことを言う。ここで、 $r$  は平板粒子の重心と頂点を結んだ長さの  $y$  % の長さであり、 $y$  は 2 % 以上 5 0 % 以下であり、5 % 以上 3 0 % 以下が好ましい。本発明では、ホスト粒子の 1 つのコーナー部において、エピタキシャル接合部が 2 つの主平面側に別々に形成されていても良いし、1 つの主平面から側面を経由して裏側のもう 1 つの主平面までまたがって形成されていても良い。これらの場合、両側のエピタキシャル接合部を合わせて 1 個と数える。平板粒子の主表面の形が丸みを帯びた三角形状や六角形状である場合、頂点は、主表面各辺を延長することにより形成される仮想の三角形や六角形の辺の頂点とする。

## 【 0 0 3 9 】

本発明の乳剤粒子ではエピタキシャル接合部の組成は塩臭化銀または沃塩臭化

銀である。エピタキシャル接合部の平均塩化銀含有率は 2 0 ないし 7 0 モル%が好ましく、より好ましくは 3 0 ないし 6 0 % である。エピタキシャル接合部の平均臭化銀含有率は 3 0 ないし 8 0 モル%が好ましく、より好ましくは 4 0 ないし 7 0 モル% である。エピタキシャル接合部の平均沃化銀含有率は 0 ないし 2 0 モル% であることが好ましい。

## 【 0 0 4 0 】

また、本発明の乳剤はホスト平板粒子のコーナー部のみに形成されたハロゲン化銀エピタキシャル接合部の少なくとも 1 個が接合部内に (A) エピタキシャル接合部の内部領域と、(B) エピタキシャル接合部の外側領域とを有する粒子が全粒子の 1 0 0 ないし 5 0 % (粒子個数比率) を占めることが好ましく、より好ましくは 1 0 0 ないし 8 0 % (粒子個数比率) を占める。(A) 領域 : (B) 領域の比率 (銀量比) は 5 0 : 5 0 ~ 1 : 9 9 であることが好ましく、より好ましくは 3 0 : 7 0 ~ 5 : 9 5 である。

## 【 0 0 4 1 】

一方、本発明の乳剤ではエピタキシャル接合部のハロゲン組成が粒子間で均一であることが好ましく、乳剤中の各々の粒子内のエピタキシャル接合部の平均塩化銀含有率を C L モル%とした時、全粒子の 1 0 0 ないし 7 0 % (粒子個数比率) が、各々の粒子内のエピタキシャル接合部の塩化銀含有率が 0 . 7 C L ないし 1 . 3 C L の範囲にあることが好ましく、0 . 8 C L ないし 1 . 2 C L の範囲にあることがより好ましい。

## 【 0 0 4 2 】

また、本発明の乳は乳剤中の各々の粒子内のエピタキシャル接合部の平均沃化銀含有率を I モル%とした時、全粒子の 1 0 0 ないし 7 0 % (粒子個数比率) が、各々の粒子内のエピタキシャル接合部の粒子内の沃化銀含有率が 0 . 7 I ないし 1 . 3 I の範囲にあることが好ましく、0 . 8 I ないし 1 . 2 I の範囲にあることがより好ましい。

## 【 0 0 4 3 】

さらに、本発明の乳は乳剤中の各々の粒子内のエピタキシャル接合部の平均沃化銀含有率を B r モル%とした時、全粒子の 1 0 0 ないし 7 0 % (粒子個数比率

）が、各々の粒子内のエピタキシャル接合部の粒子内の沃化銀含有率が 0.7 Br ないし 1.3 Br の範囲にあることが好ましく、0.8 Br ないし 1.2 Br の範囲にあることがより好ましい。

#### 【0044】

エピタキシャル部のハロゲン組成は、例えば分析電顕により調べられる。具体的には以下の様な方法で平板粒子を主平面に垂直に輪切りにし、断面方向から電子線を照射して測定し得る。すなわち、粒子形成途中でサンプリングした乳剤や、粒子形成を終了した最終粒子乳剤あるいは感光材料から遠心分離することにより取り出した粒子をトリアセチルセルロース支持体上に塗布して、さらに樹脂を用いて粒子を包埋する。この試料からウルトラミクロトームで厚さ約 50 nm の切片を切削して支持膜を張った銅メッシュ上に載せる。この粒子の所定の部分を、分析電顕を用いてスポット径（直径）を 2 nm 以下に絞った点分析を行って塩化銀含有率や沃化銀含有率を測定するそれぞれ検量線として含有率既知のハロゲン化銀粒子を同様に処理して Ag 強度と Br、Cl または I 強度の比率をあらかじめ求めておくことにより算出できる。分析電顕の分析線源としては熱電子を用いたものより電子密度の高いフィールドエミッション型の電子銃が適しており、スポット径を 1 nm 以下に絞ることにより、微小部分のハロゲン組成を容易に分析できる。

#### 【0045】

本発明の乳剤においてエピタキシャル接合部の銀量はホスト平板粒子の銀量の 2 ないし 30 モル%であることが好ましく、より好ましくは 3 ないし 20 モル%である。

#### 【0046】

エピタキシャル接合部の銀量は、電子顕微鏡写真でも見積もることができる。その場合、まずエピタキシャル接合部の銀量は、粒子の主平面方向から見たときのエピタキシャル接合部の面積に、粒子断面方向から見たときのエピタキシャル接合部の厚みを掛けることにより求めることができる。ホスト粒子部の銀量は粒子の主平面方向から見たときのホスト粒子部の面積に、粒子断面方向から見たときのホスト粒子部の厚みを掛けることにより求めることができる。粒子断面方向

からの観察は、以下の様な方法で平板粒子を主平面に垂直に輪切りにして、粒子側面方向から観察することができる。すなわち、該乳剤粒子を粒子形成途中でサンプリングし、遠心分離でゼラチンを取り除いた後、粒子をトリアセチルセルロース支持体上に塗布して、さらに樹脂を用いて粒子を包埋する。この試料からウルトラミクロトームで厚さ約 5 0 n m の切片を切削して支持膜を張った銅メッシュ上に載せ、透過型電子顕微鏡を用いて観察すれば良い。

## 【 0 0 4 7 】

また、エピタキシャル部とホスト粒子部のハロゲン組成の違いによる溶解度差を利用して、粒子を溶剤で溶かして銀量を見積もる方法を用いても良い。その場合、まず弱い溶剤でエピタキシャル接合部またはホスト粒子部のどちらか溶解度の大きいほうを溶解させ、原子吸光測定法などで銀量を測定し、さらに溶剤で残りの部分を溶解させて銀量を測定することで求めることができる。

## 【 0 0 4 8 】

本発明の乳剤は、ホスト平板粒子のコーナー部のみに形成された少なくとも 1 個のハロゲン化銀エピタキシャル接合部の外表面の一部がホスト平板粒子の主平面に平行な面を有している粒子が全粒子の 1 0 0 ないし 5 0 % ( 粒子個数比率 ) を占める。より好ましくは 1 0 0 ないし 8 0 % ( 粒子個数比率 ) を占める。

## 【 0 0 4 9 】

また、本発明の乳剤は、ホスト平板粒子のコーナー部のみに形成された少なくとも 1 個のハロゲン化銀エピタキシャル接合部の外表面の一部が { 1 0 0 } 面を有している粒子が全粒子の 1 0 0 ないし 5 0 % ( 粒子個数比率 ) を占める。より好ましくは 1 0 0 ないし 8 0 % ( 粒子個数比率 ) を占める。

## 【 0 0 5 0 】

本発明ではハロゲン化銀エピタキシャル接合部の形状は、{ 1 1 1 } 面や { 1 0 0 } 面以外に例えば { 1 1 0 } 面が一部に出現していても良く、また、高次の面が出現した不定形をしていても良いが、粒子内及び粒子間で均質な方が好ましい。

## 【 0 0 5 1 】

ハロゲン化銀エピタキシャル接合部の外表面の一部がホスト平板粒子の主平面

に平行な面を有するか否かは以下の様な方法でエピタキシャル接合が形成された平板粒子を主平面に垂直に輪切りにして、粒子側面方向から観察して判断する。すなわち、乳剤粒子を遠心分離してゼラチンを取り除いた後にトリアセチルセルロース支持体上に塗布し、さらに樹脂を用いて粒子を包埋する。この試料からウルトラミクロトームで厚さ約 5 0 n m の切片を切削して支持膜を張った銅メッシュ上に載せ、輪切りされた粒子を透過型電子顕微鏡を用いて観察すれば良い。該粒子が乳剤中の全粒子に対して占める割合を求めるには少なくとも粒子 5 0 個について観察を行うことが好ましい。断面の模式図の 1 例を（図 1）に、別の例を（図 2）に示すが、本発明の平板粒子はこれらに限定されるものではない。（図 1）及び（図 2）において、1 はホスト平板粒子を示し、2 はホスト平板粒子の主平面を示す。3 はエピタキシャル接合部を示し、4 はエピタキシャル接合部の外表面の一部であって、その面指数が  $\{111\}$  面、すなわち、ホスト平板粒子の主平面と平行な面を示す。

## 【 0 0 5 2 】

ハロゲン化銀エピタキシャル接合部の外表面の一部が  $\{100\}$  面を有するか否かは上記の方法で輪切りにした粒子について電子線回折を用いて粒子の切削方向を確認した上で、上記同様に透過型電子顕微鏡を用いて観察を行い、ホスト平板粒子の主平面とエピタキシャル接合部外表面の角度を測定して判断する。該粒子が乳剤中の全粒子に対して占める割合を求めるには少なくとも粒子 5 0 個について観察を行うことが好ましい。図 1 にその模式図を示した粒子を例として、図 3 を参照して説明するが、本発明の平板粒子はこれに限定されるものではない。

（図 3）において、参照番号 1 から 4 は、（図 1）及び（図 2）において説明したものと同一。5 はエピタキシャル接合部の外表面の一部であって、その面指数が  $\{100\}$  面であるものを示す。紙面に垂直な方向が  $\{110\}$  である（電子線回折による）。ホスト平板粒子の主平面 2 は、 $\{111\}$  面であり、この主平面 2 とエピタキシャル接合部の外表面の一部であって、その面指数が  $\{100\}$  面であるもの 5 との間の角度（ $\alpha$ ）は、 $55^\circ$  である。通常、 $\alpha$  の値は、 $20^\circ < \alpha < 80^\circ$  の範囲内にある。

## 【 0 0 5 3 】



本発明の乳剤では、{100}面はホスト平板粒子の側面にも出現していることが好ましい。本発明ではホスト平板とエピタキシャル接合部を合わせた乳剤粒子において、{111}面が乳剤粒子表面を占める面積に対する、{100}面が乳剤粒子表面を占める面積の割合は、少なくとも2%であり、より好ましくは4%以上である。

## 【0054】

ホスト平板粒子の(100)面比率のコントロールは特開平2-298935号や特開平8-334850号などの公報を参考にすることが出来る。(100)面比率は、増感色素の吸着における(111)面と(100)面との吸着依存性の違いを利用した方法、例えばT.Tani, J. Imaging Sci., 29, 165(1985)などに記載の方法を用いて求めることが出来る。

## 【0055】

本発明の乳剤粒子において、平板粒子の側面における(100)面の面積比率は10%以上であることが好ましく、より好ましくは20%以上である。平板粒子の側面における(100)面の面積比率は、例えば特開平8-334850号公報に記載の方法から求めることが出来る。

## 【0056】

以下に、ハロゲン化銀粒子の調製方法について説明する。ハロゲン化銀乳剤の調製方法としては、ハロゲン化銀核を形成した後、更にハロゲン化銀粒子を成長させて所望のサイズの粒子を得る方法が一般的であり、本発明も同様であることに変わりはない。また、平板粒子の形成に関しては、少なくとも核形成、熟成、成長の工程が含まれる。この工程は、米国特許第4,945,037号明細書に詳細に記載されている。成長工程とは、銀塩水溶液とハロゲン塩溶液とをダブルジェット法で反応容器に添加し、ハロゲン化銀粒子核を成長させる工程であるが、これに限定されるものではない。ダブルジェット法での成長において反応溶液中のpAgを制御する方法を用いることもできる。

## 【0057】

次に、本発明のハロゲン化銀乳剤の調製方法について詳細に述べる。

## 【0058】

本発明の調製工程としては、コア部形成工程（（a）工程）、それに引き続くシェル部形成工程（（b）工程）、およびエピタキシャル接合部形成工程（（c）工程）から成る。基本的に（a）、（b）、および（c）工程をすべて行うことが好ましいが、（b）工程を持たなくても良い。

## 【 0 0 5 9 】

まず、コア部形成工程である、（a）工程について説明する。コア部形成工程は、一般に当該分野でよく知られている工程、すなわち核形成工程－熟成工程－成長工程 という工程を経て製造することができる。以下に、核形成、熟成、成長、各工程について説明する。

## 【 0 0 6 0 】

1. 核形成工程 平板粒子の核形成は、一般には保護コロイドの水溶液を保持する反応容器に、銀塩水溶液とハロゲン化アルカリ水溶液を添加して行われるダブルジェット法、あるいはハロゲン化アルカリを含む保護コロイド溶液に銀塩水溶液を添加するシングルジェット法が用いられる。また、必要に応じて銀塩を含む保護コロイド溶液にハロゲン化アルカリ水溶液を添加する方法も用いることができる。さらに、必要に応じて特開平 2 - 4 4 3 3 5 号公報に開示されている混合器に保護コロイド溶液と銀塩溶液とハロゲン化アルカリ水溶液を添加し、ただちにそれを反応容器に移すことによって平板粒子の核形成を行うこともできる。また、米国特許第 5, 1 0 4, 7 8 6 号明細書に開示されているように、ハロゲン化アルカリと保護コロイド溶液を含む水溶液をパイプに通しそこに銀塩水溶液を添加することにより核形成を行うこともできる。

## 【 0 0 6 1 】

保護コロイドとしては、ゼラチンが用いられるが、ゼラチン以外の天然高分子や合成高分子も同様に用いられる。ゼラチンの種類としては、アルカリ処理ゼラチン、ゼラチン分子中のメチオニン基を過酸化水素等で酸化した酸化処理ゼラチン（メチオニン含量  $40 \mu\text{mol/g}$  以下）、アミノ基修飾ゼラチン（例えば、フタル化ゼラチン、トリメリット化ゼラチン、コハク化ゼラチン、マレイン化ゼラチン、エステル化ゼラチン）、および低分子量ゼラチン（重量平均分子量：3 0 0 0 ～ 4 万）が用いられる。酸化処理ゼラチンに関しては、特公平 5 - 1 2 6 9 6 号

公報を、アミノ基修飾ゼラチンに関しては、特開平 8 - 8 2 8 8 3 号、同 1 1 - 1 4 3 0 0 2 号の各公報の記載を参考にできる。また、必要に応じて特開平 1 1 - 2 3 7 7 0 4 号公報に記載されている パギー法によって測定された分子量分布において、分子量 2 8 万以上の成分を 3 0 % 以上含む石灰処理骨ゼラチンを用いてもよい。また、例えば、欧州特許第 7 5 8 7 5 8 号、および米国特許第 5 7 3 3 7 1 8 号明細書に記載されている澱粉を用いてもよい。その他、天然高分子は特公平 7 - 1 1 1 5 5 0 号公報、リサーチ・ディスクロージャー誌第 176 巻、No. 17643 (1978 年 12 月) の IX 項に記載されている。

## 【 0 0 6 2 】

核形成においては、通常、核形成前、および／または核形成中に過剰のハロゲン塩が存在することが好ましい。この場合の過剰ハロゲン塩は、 $\text{Cl}^-$ 、 $\text{Br}^-$ 、 $\text{I}^-$  が好ましく、これらは単独でもよく、複数が存在してもよい。本発明においては、 $\text{Cl}^-$  が存在することが好ましい。トータルのハロゲン塩濃度は、好ましくは  $3 \times 10^{-5} \text{mol/l}$  リットル以上  $0.1 \text{mol/l}$  リットル以下、より好ましくは  $3 \times 10^{-4} \text{mol/l}$  リットル以上  $0.01 \text{mol/l}$  リットル以下である。核形成時に添加されるハロゲン化物溶液中のハロゲン組成は、 $\text{Br}^-$ 、 $\text{Cl}^-$ 、 $\text{I}^-$  が好ましく、これらは単独でもよく、複数が存在してもよい。本発明においては、 $\text{Cl}^-$  が存在することが好ましく、この際、核形成後のハロゲン化銀核中の Cl 含有率は、5mol% 以上 100mol% 以下が好ましく、10mol% 以上 80mol% 以下がさらに好ましい。核形成時に添加するハロゲン化アルカリ水溶液に該保護コロイドを溶解させても良い。核形成時の温度は、 $5 \sim 60^\circ\text{C}$  が好ましいが、平均粒径が  $0.5 \mu\text{m}$  以下の微粒子平板粒子を作る場合は  $5 \sim 48^\circ\text{C}$  がより好ましい。分散媒の pH は、アミノ基修飾ゼラチンを用いる場合は、4 以上 8 以下が好ましいが、それ以外のゼラチンを用いる場合は 2 以上 8 以下が好ましい。

## 【 0 0 6 3 】

2. 熟成工程 1. における核形成では、平板粒子以外の微粒子（特に、八面体および一重双晶粒子）も形成される。次に述べる成長過程に入る前に平板粒子以外の粒子を消滅せしめ、平板粒子となるべき形状でかつ単分散性のよい核を得る必要がある。これを可能とするために、核形成に引き続いてオストワルド熟成

を行うことがよく知られている。核形成後直ちに  $pBr$  を調節した後、温度を上昇させ六角形状平板粒子比率が最高となるまで熟成を行う。この時に、保護コロイド溶液を追添加してもよい。その際の分散媒溶液に対する保護コロイドの濃度は、10質量%以下であることが好ましい。この時使用する追添加保護コロイドは、上述したアルカリ処理ゼラチン、アミノ基修飾ゼラチン、酸化処理ゼラチン、低分子量ゼラチン、天然高分子、または合成高分子が用いられる。また、必要に応じて特開平11-237704号公報に記載されているパギー法によって測定された分子量分布において、分子量28万以上の成分を30%以上含む石灰処理骨ゼラチンを用いてもよい。また、例えば、欧州特許第758758号、および米国特許第5,733,718号明細書に記載されている澱粉を用いてもよい。

## 【0064】

熟成の温度は、好ましくは40～80℃、より好ましくは50～80℃であり、 $pBr$ は1.2～3.0である。また、 $pH$ はアミノ基修飾ゼラチンが存在する場合は4以上8以下が好ましいが、それ以外のゼラチンの場合は2以上8以下が好ましい。また、この時平板粒子以外の粒子を速やかに消失せしめるために、ハロゲン化銀溶剤を添加してもよい。この場合のハロゲン化銀溶剤の濃度としては、0.3mol/リットル以下が好ましく、0.2mol/リットル以下がより好ましい。このように熟成して、ほぼ100%平板粒子のみとする。

## 【0065】

熟成が終わった後、次の成長過程でハロゲン化銀溶剤が不要の場合は次のようにしてハロゲン化銀溶剤を除去する。(i)  $NH_3$ のようなアルカリ性ハロゲン化銀溶剤の場合は、 $HNO_3$ のような $Ag^+$ との溶解度積の大きな酸を加えて無効化する。(ii) チオエーテル系ハロゲン化銀溶剤の場合は、特開昭60-136736号公報に記載のごとく $H_2O_2$ 等の酸化剤を添加して無効化する。本発明の乳剤の製造方法において、熟成工程の終了とは、主平面が六角形または三角形の平板粒子であって、双晶面を2面有するもの以外の粒子（レギュラーおよび一重双晶粒子）が消失した時点をいう。主平面が六角形または三角形の平板粒子であって、双晶面を2面有するもの以外の粒子の消失は、粒子のレプリカのTEM像を観察

することにより確認することができる。

【0066】

熟成工程において、必要に応じて特開平11-174606号公報に記載の過熟成工程を設けてもよい。過熟成工程とは、六角形状平板粒子比率が最高となるまで熟成（熟成工程）した後、更に平板粒子自身をオストワルド熟成させることで、異方成長スピードの遅い平板粒子を消去する工程である。熟成工程で得られた平板粒子数を100とした場合、該過熟成工程により、平板粒子数を90以下にまで減少させることが好ましく、更に60以上、80以下まで減少させることがより好ましい。

【0067】

本発明の乳剤の製造方法において、過熟成工程におけるpBr、温度等の条件は、熟成工程と同じに設定することができる。また、過熟成工程においては、ハロゲン化銀溶剤についても熟成工程と同様に添加することができ、その種類、濃度等も熟成工程のものと同じに設定することができる。

【0068】

3. 成長工程 熟成工程に続く結晶成長期のpBrは1.4～3.5に保つことが好ましい。成長工程に入る前の分散媒溶液中の保護コロイド濃度が低い場合（1質量%以下）に、保護コロイドを追添加する場合がある。さらに、成長工程中に保護コロイドを追添加する場合がある。追添加の時期は成長工程中のどの時期でもよい。分散媒溶液中の保護コロイド濃度は、1～10質量%にすることが好ましい。この時使用する保護コロイドは、上述したアルカリ処理ゼラチン、アミノ基修飾ゼラチン、酸化処理ゼラチン、天然高分子、または合成高分子が用いられる。また、必要に応じて特開平11-237704号公報に記載されているバギー法によって測定された分子量分布において、分子量28万以上の成分を30%以上含む石灰処理骨ゼラチンを用いてもよい。また、例えば、欧州特許第758758号、および米国特許第5,733,718号明細書に記載されている澱粉を用いてもよい。成長時のpHはアミノ基修飾ゼラチンが存在する場合は4～8以下が好ましく、それ以外は2～8が好ましい。結晶成長期におけるAg<sup>+</sup>、およびハロゲンイオンの添加速度は、結晶臨界成長速度の20～100%、

好ましくは30～100%の結晶成長速度になるようにすることが好ましい。この場合、結晶成長とともに銀イオンおよびハロゲンイオンの添加速度を増加させていくが、その場合、特公昭48-36890号、同52-16364号の各公報に記載のように、銀塩およびハロゲン塩水溶液の添加速度を上昇させてもよく、水溶液の濃度を増加させてもよい。銀塩水溶液とハロゲン塩水溶液を同時に添加するダブルジェット法で行う際、ヨードの不均一による成長転位の導入を防ぐ為、反応容器の攪拌をよくすることや、添加溶液の濃度を希釈することが好ましい。

## 【0069】

銀塩水溶液とハロゲン塩水溶液の添加と同時に反応容器外で調製した沃化銀微粒子を添加する方法は更に好ましく、該方法により少なくとも全銀量の50%以上の粒子成長が行われることが好ましい。この際、成長の温度は、50℃以上90℃以下が好ましく、60℃以上85℃以下が更に好ましい。また、添加する沃化銀微粒子は、あらかじめ調製したものでもよく、連続的に調製しながら添加してもよい。この際の調製方法は特開平10-43570号公報を参考にできる。添加する沃化銀微粒子の平均粒子サイズは0.01μm以上0.1μm以下、好ましくは0.02μm以上0.08μm以下である。ホスト粒子のヨード組成は、添加する沃化銀微粒子の量により変化させることができる。また、銀塩水溶液とハロゲン塩水溶液の添加の代わりに、沃臭化銀微粒子を添加しても良い。この際、微粒子のヨード量を所望するホスト粒子のヨード量と等しくすることで、所望のヨード組成のホスト粒子が得られる。沃臭化銀微粒子はあらかじめ調製したものでもよいが、反応容器外で連続的に調製しながら添加する方が好ましい。調製方法は特開平10-43570号公報を参考にできる。添加する沃臭化銀微粒子の平均粒子サイズは、0.005μm以上0.05μm以下、好ましくは0.01μm以上0.03μm以下である。成長時の温度は60℃以上90℃以下、好ましくは70℃以上85℃以下である。さらに、上記イオン添加法、沃化銀微粒子添加法、沃臭化銀微粒子添加法を組み合わせてもよい。

## 【0070】

次に、シェル部である(b)工程について説明する。

シェル部はコア部全体を取り囲んでもよく、コア部の平板粒子の側面のみを取り囲んでもよいし、主平面部のみを取り囲んでもよい。シェルの数は1つであっても2つ以上であってもよい。シェルの数が2つ以上の場合、コアの外側にあるシェルを第一シェル、第一シェルの外側にあるシェルを第二シェル、以下順次外側にあるシェルを第三シェル、第四シェルと呼ぶ。本願明細書において、「最外層」とはもっとも外側にあるシェルを言う。シェル部は上記のように何層かに分かれていても良い。シェル部の各層の平均ヨード含有率は0モル%以上固溶限界以下の範囲で場合に応じて自由に組み合わせ得る。

## 【 0 0 7 1 】

シェルの成長は基本的には硝酸銀水溶液と沃化物と臭化物を含むハロゲン水溶液をダブルジェット法で添加する。もしくは硝酸銀水溶液と沃化物を含むハロゲン水溶液をダブルジェット法で添加する。もしくは沃化物を含むハロゲン水溶液をシングルジェット法で添加する。また、沃臭化銀もしくは沃化銀微粒子を添加して熟成し溶解する方法がある。さらに、好ましい方法として沃化銀微粒子を添加して、その後硝酸銀水溶液の添加もしくは硝酸銀水溶液とハロゲン水溶液を添加する方法がある。また、米国特許第5, 4 9 6, 6 9 4号明細書に記載の沃化物イオン放出剤を用いて、沃化物イオンを急激に生成せしめながら沃化銀を含むハロゲン化銀相を形成することもできる。以上のいずれの方法を用いてもよく、またそれらの組み合わせでもよい。沃化銀微粒子は、好ましくは100%沃化銀である。沃化銀はその結晶構造において好ましくは $\beta$ 体、 $\gamma$ 体ならびに米国特許第4, 6 7 2, 0 2 6号に記載されているように $\alpha$ 体もしくは $\alpha$ 体類似構造があり得る。本発明においては、その結晶構造の制限は特にはないが、 $\beta$ 体と $\gamma$ 体の混合物さらに好ましくは $\beta$ 体が用いられる。沃化銀微粒子は米国特許第5, 0 0 4, 6 7 9号等の明細書に記載の添加する直前に形成したものでもよいし、通常の水洗工程を経たものでもいずれでもよい。沃化銀微粒子は、米国特許第4, 6 7 2, 0 2 6号等の明細書に記載の方法で容易に形成できうる。粒子形成時のpI値を一定にして粒子形成を行う、銀塩水溶液と沃化物塩水溶液のダブルジェット添加法が好ましい。ここでpIは系内の $I^-$ イオン濃度の逆数の対数である。温度、pI、pH、ゼラチン等の保護コロイド剤の種類、濃度、ハロゲン化銀溶

剤の有無、種類、濃度等に特に制限はないが、粒子のサイズは好ましくは $0.1 \mu\text{m}$ 以下、より好ましくは $0.07 \mu\text{m}$ 以下である。

#### 【0072】

沃臭化銀微粒子に関しては、先述したようにあらかじめ調製したものでよいが、反応容器外で連続的に調製しながら添加する方が好ましい。調製方法は特開平10-43570号公報を参考にできる。添加する沃臭化銀微粒子の粒子サイズは、 $0.005 \mu\text{m}$ 以上 $0.05 \mu\text{m}$ 以下、好ましくは $0.01 \mu\text{m}$ 以上 $0.03 \mu\text{m}$ 以下である。

#### 【0073】

次に、(c)工程であるエピタキシャル接合部形成工程について説明する。

本発明において、エピタキシャル接合部を形成するために用いるサイトダイレクターは、アミノアザインデン、もしくは分光増感色素を用いてもよいし、沃化物イオン、もしくはチオシアン酸イオンを用いても良く、目的に応じてこれらを使い分けることもできるし、組み合わせてもよい。増感色素量、沃化物イオン、およびチオシアン酸イオンの添加量を変化させることで、銀塩エピタキシャル接合部の形成部位を、平板粒子の主平面部、側面部、もしくはコーナー部にのみ限定することも出来るし、それらの組み合わせも可能である。サイトダイレクターとして用いるアミノアザインデン、沃化物イオン、チオシアン酸イオン、分光増感色素の添加量は、用いるハロゲン化銀平板粒子の銀量、表面積、およびエピタキシャル接合部の形成部位に応じて適宜選択することが好ましい。

#### 【0074】

増感色素を用いる場合、色素の量や種類を選択することによって、エピタキシャル接合部の形成位置をコントロールすることができる。色素は、飽和被覆量の50%から90%を添加することが好ましい。具体的に用いられる色素は、シアニン色素、メロシアニン色素、複合シアニン色素、複合メロシアニン色素、ホロポーラーシアニン色素、ヘミシアニン色素、スチリル色素およびヘミオキソノール色素が包含される。特に有用な色素は、シアニン色素に属する色素である。これらの色素類には、塩基性複素環核としてシアニン色素類に通常利用される核のいずれをも適用できる。すなわち、例えば、ピロリン核、オキサゾリン核、チオ



ソリン核、ピロール核、オキサゾール核、チアゾール核、セレナゾール核、イミダゾール核、テトラゾール核、ピリジン核；これらの核に脂環式炭化水素環が融合した核；及びこれらの核に芳香族炭化水素環が融合した核、即ち、例えば、インドレニン核、ベンゾインドレニン核、インドール核、ベンゾオキサドール核、ナフトオキサゾール核、ベンゾチアゾール核、ナフトチアゾール核、ベンゾセレナゾール核、ベンゾイミダゾール核、キノリン核が適用できる。これらの核は炭素原子上に置換基を有していてもよい。

## 【0075】

これらの増感色素は単独に用いてもよいが、それらの組み合わせを用いてもよく、増感色素の組み合わせは特に、強色増感の目的でしばしば用いられる。その代表例は米国特許第2,688,545号、同第2,977,229号、同第3,397,060号、同第3,522,052号、同第3,527,641号、同第3,617,293号、同第3,628,964号、同第3,666,480号、同第3,672,898号、同第3,679,428号、同第3,703,377号、同第3,769,301号、同第3,814,609号、同第3,837,862号、同第4,026,707号、英国特許第1,344,281号、同第1,507,803号の各明細書、特公昭43-4936号、同53-12375号、特開昭52-110618号、同52-109925号の各公報に記載されている。増感色素とともに、それ自身分光増感作用をもたない色素あるいは可視光を実質的に吸収しない物質であって、強色増感を示す物質を同時または別個に添加してもよい。

## 【0076】

更に、本発明では分光増感色素で光吸収率を向上させる技術と併用することもまた好ましい。例えば、分子間力を利用することで増感色素をハロゲン化銀粒子表面へ単層飽和吸着（すなわち1層吸着）より多く吸着させたり、2つ以上の別々に共役しておらず共有結合で連結された発色団を有する、いわゆる連結色素を吸着させることである。その中でも、以下に示した特許公報ならびに公報に記載されている技術と併用することが好ましい。特開平10-239789号、特開平11-133531号、特開2000-267216号、特開2000-275772号、特開2001-75222号、特開2001-752

47号、特開2001-75221号、特開2001-75226号、特開2001-75223号、特開2001-255615号、特開2002-23294号、特開平10-171058号、特開平10-186559号、特開平10-197980号、特開2000-81678号、特開2001-5132号、特開2001-166413号、特開2002-49113号、特開昭64-91134号、特開平10-110107号、特開平10-171058号、特開平10-226758号、特開平10-307358号、特開平10-307359号、特開平10-310715号、特開2000-231174号、特開2000-231172号、特開2000-231173号、特開2001-356442号、欧州特許第985965A号、欧州特許第985964A号、欧州特許第985966A号、欧州特許第985967A号、欧州特許第1085372A号、欧州特許第1085373A号、欧州特許第1172688A号、欧州特許第1199595A号、欧州特許第887700A1号。

## 【 0 0 7 7 】

銀塩エピタキシャル接合部を形成する温度は、30～70℃が好ましく、35～60℃が更に好ましい。また、この際のpAgは9.0以下が好ましく、8.0以下が更に好ましい。pHは3.0以上8.0以下が好ましく、4.0以上7.0以下が更に好ましい。このようにサイトダイレクターの種類、添加量、エピタキシャル沈積条件（温度、pAg、pHなど）を適宜選択することで、平板粒子の主平面部、側面部、もしくはコーナー部に銀塩のエピタキシャルを選択的に（各部位のみに）形成することができる。

## 【 0 0 7 8 】

サイトダイレクターを添加後、エピタキシャル接合部形成は銀塩水溶液とハロゲン塩水溶液を同時に添加しても良いが、ハロゲン塩水溶液を添加した後に銀塩水溶液を添加しても良い。また、ハロゲン塩水溶液を添加した後、銀塩水溶液とハロゲン塩水溶液を同時に添加しても良い。

## 【 0 0 7 9 】

エピタキシャル接合部形成は、エピタキシャル接合部形成時のpAg、pHを変化させて何回かに分けて行っても良いし、ハロゲン塩組成を変化させて何回かに分けて行っても良い。特に、ハロゲン組成を変えてエピタキシャル接合部形成を何回かに分けて行うことは好ましい。ハロゲン組成を変えエピタキシャル接合部を形成する際は、銀塩水溶液とハロゲン塩水溶液を同時に添加しても良く、ハロゲン塩水溶液だけ添加してもよく、ハロゲン塩水溶液を添加した後、銀塩水溶液と

ハロゲン塩水溶液を同時に添加しても良い。さらに、反応溶液とは別の混合装置で銀塩水溶液とハロゲン塩水溶液を混合してハロゲン化銀微粒子を形成した後、微粒子を反応容器に添加してエピタキシャル接合部を形成を続ける方法をとっても良いし、あらかじめ調製しておいたハロゲン化銀微粒子を反応容器に添加してエピタキシャル接合部形成を続けても良い。

## 【 0 0 8 0 】

エピタキシャル接合部形成工程は、平板粒子形成後連続して行っても良いし、平板粒子形成後一旦水洗／再分散した後に行っても良いし、化学増感前でも良い。何回かに分かれたエピタキシャル接合部の形成は、ハロゲン化銀形成工程において連続して行っても良いし、水洗／再分散した後行っても良いし、化学増感前でも良い。また、水洗／再分散する前後に分かれていても良い。

## 【 0 0 8 1 】

本発明の乳剤はエピタキシャル接合部の少なくとも1個に少なくとも1本の転位線が存在する平板粒子が全粒子の100ないし50%（粒子個数比率）を占めることが好ましく、より好ましくは100ないし80%（粒子個数比率）を占める。エピタキシャル接合部に存在する転位線の本数は高密度であるほど好ましい。エピタキシャル接合部に網目状の転位線が導入される場合があるが、それは本数として数えられないような複数の転位線が網の目のように交錯したものであり好ましい。

## 【 0 0 8 2 】

2個以上のエピタキシャル接合部を有する平板粒子においては、各々の接合部に転位線が存在することが好ましいが、必ずしも全てのエピタキシャル接合部に転位線が存在する必要はなく、少なくとも1個のエピタキシャル接合部に少なくとも1本の転位線を含んでいればよい。但し、エピタキシャル接合部の転位線数量は高密度かつ粒子内及び粒子間で均質であるほど好ましい。また、本発明ではエピタキシャル接合部以外の部分にも転位線が存在しても構わない。

## 【 0 0 8 3 】

平板粒子の転位線は、例えば J. F. Hamilton, Phot. Sci. Eng., 11, 57, (1967) や T. Shiozawa, J. Soc. P

hot. Sci. Japan, 35、213、(1972)に記載の、低温での透過型電子顕微鏡を用いた直接的な方法により観察することができる。すなわち粒子に転位線が発生するほどの圧力をかけないように注意して乳剤から取り出したハロゲン化銀粒子を電子顕微鏡観察用のメッシュにのせ、電子線による損傷（プリントアウト等）を防ぐように試料を冷却した状態で透過法により観察を行う。この時粒子の厚みが厚い程、電子線が透過しにくくなるので高圧型（0.25  $\mu$ mの厚さの粒子に対して200 kV以上）の電子顕微鏡を用いた方がより鮮明に観察することができる。このような方法により得られた粒子の写真より、主表面に対して垂直方向から見た場合の各粒子についての転位線の位置および数を求めることができる。本発明において転位線を含む粒子の割合及び転位線の本数は少なくとも100粒子について転位線を電子顕微鏡（加速電圧400 kV以上）で直接観察して求めることが好ましい。

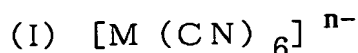
## 【0084】

本発明ではエピタキシャル接合部の形成時に6シアノ金属錯体がドーブされているのが好ましい。6シアノ金属錯体のうち、鉄、ルテニウム、オスミウム、コバルト、ロジウム、イリジウム又はクロムを含有するものが好ましい。金属錯体の添加量は、ハロゲン化銀（ホスト部とエピタキシャル接合部を合わせた全銀量）1モル当たり $10^{-9}$ 乃至 $10^{-2}$ モルの範囲であることが好ましく、ハロゲン化銀1モル当たり $10^{-8}$ 乃至 $10^{-4}$ モルの範囲であることがさらに好ましい。金属錯体は、水または有機溶媒に溶かして添加することができる。有機溶媒は水と混和性を有することが好ましい。有機溶媒の例には、アルコール類、エーテル類、グリコール類、ケトン類、エステル類、及びアミド類が含まれる。

## 【0085】

金属錯体としては、下記式（I）で表される6シアノ金属錯体が特に好ましい。6シアノ金属錯体を使用した乳剤を用いることにより、高感度の感光材料が得られ、しかも感光材料を長期間保存したときでも被りの発生を抑制するという効果が得られる。

## 【0086】



(式中、Mは鉄、ルテニウム、オスミウム、コバルト、ロジウム、イリジウムまたはクロムであり、nは3または4である。 ) 。

【 0 0 8 7 】

6シアノ金属錯体の具体例を以下に示す。

- (I-1)  $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$
- (I-2)  $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$
- (I-3)  $[\text{Ru}(\text{CN})_6]^{4-}$
- (I-4)  $[\text{Os}(\text{CN})_6]^{4-}$
- (I-5)  $[\text{Co}(\text{CN})_6]^{3-}$
- (I-6)  $[\text{Rh}(\text{CN})_6]^{3-}$
- (I-7)  $[\text{Ir}(\text{CN})_6]^{3-}$
- (I-8)  $[\text{Cr}(\text{CN})_6]^{4-}$

【 0 0 8 8 】

6シアノ錯体の対カチオンは、水と混和しやすく、ハロゲン化銀乳剤の沈殿操作に適合しているイオンを用いることが好ましい。対イオンの例には、アルカリ金属イオン（例、ナトリウムイオン、カリウムイオン、ルビジウムイオン、セシウムイオン、リチウムイオン）、アンモニウムイオンおよびアルキルアンモニウムイオンが含まれる。

【 0 0 8 9 】

本発明においては水洗はエピタキシャル沈着前または後のどちらで行ってもよい。

水洗方法はRD第176巻No. 17643のII項に記載の方法に基づいて行うことができるが、限外濾過および／または電気透析により塩除去および／または濃縮を行うことが好ましい。

【 0 0 9 0 】

「限外濾過」の用語は、M. Cheyan著“Ultrafiltration Handbook”（テクノミック出版社1986年刊）中に与えられた定義に従って用いた。この濾過法では一般に膜が用いられ、この膜は不要の物質を通過させる。例えばハロゲン化銀乳剤の製造工程においては、ハロゲン化銀粒子

の如き必要な物質は通過させることなく、不要の塩類などを通過する膜を用いる精製法である。

# 【0091】

また、限外濾過法は余分な可溶性塩類を除くようハロゲン化銀乳剤を洗浄及び／又は濃縮化することを含むものである。これらは加圧した限外濾過モジュールを通じて分散されているハロゲン化銀乳剤を通過させ、余分な塩類は半透性の膜を通過させ、ハロゲン化銀粒子と分散剤とからなる残留物（乳剤）を得るようにして行われる。具体的には特開2002-122952号公報に記載の限外濾過ユニットが好ましく用いられる。

# 【0092】

本発明の乳剤はエピタキシャル接合部形成後に化学増感を行うことが好ましい。本発明で好ましく実施しうる化学増感の一つはカルコゲン増感と貴金属増感の単独又は組合せであり、ジェームス（T. H. James）著、ザ・フォトグラフィック・プロセス、第4版、マクミラン社刊、1977年、（T. H. James, The Theory of the Photographic Process, 4th ed, Macmillan, 1977）67～76頁に記載されるように活性ゼラチンを用いて行うことができるし、またリサーチ・ディスクロージャー、120巻、1974年4月、12008；リサーチ・ディスクロージャー、34巻、1975年6月、13452、米国特許第2,642,361号、同第3,297,446号、同第3,772,031号、同第3,857,711、同第3,901,714号、同第4,266,018号、および同第3,904,415号、並びに英国特許第1,315,755号の各明細書に記載されるようにpAg5～10、pH5～8および温度30～80℃において硫黄、セレン、テルル、金、白金、パラジウム、イリジウムまたはこれら増感剤の複数の組み合わせとすることができる。貴金属増感においては、金、白金、パラジウム、イリジウム等の貴金属塩を用いることができ、中でも特に金増感、パラジウム増感および両者の併用が好ましい。金増感の場合には、塩化金酸、カリウムクロロオーレート、カリウムオーリチオシアネート、硫化金、金セレナイドのような公知の化合物を用いることができる。パラジウム化合物はパラジウム2価塩

または4価の塩を意味する。好ましいパラジウム化合物は、 $R_2PdX_6$ または $R_2PdX_4$ で表わされる。ここでRは水素原子、アルカリ金属原子またはアンモニウム基を表わす。Xはハロゲン原子を表わし塩素、臭素または沃素原子を表わす。

## 【0093】

具体的には、 $K_2PdCl_4$ 、 $(NH_4)_2PdCl_6$ 、 $Na_2PdCl_4$ 、 $(NH_4)_2PdCl_4$ 、 $Li_2PdCl_4$ 、 $Na_2PdCl_6$ または $K_2PdBr_4$ が好ましい。金化合物およびパラジウム化合物はチオシアン酸塩あるいはセレノシアン酸塩と併用することが好ましい。

## 【0094】

硫黄増感剤として、ハイポ、チオ尿素系化合物、ロダニン系化合物および米国特許第3,857,711号、同第4,266,018号および同第4,054,457号の各明細書に記載されている硫黄含有化合物を用いることができる。いわゆる化学増感助剤の存在下に化学増感することもできる。有用な化学増感助剤には、アザインデン、アザピリダジン、アザピリミジンのごとき、化学増感の過程でカブリを抑制し、且つ感度を増大するものとして知られた化合物が用いられる。化学増感助剤改質剤の例は、米国特許第2,131,038号、同第3,411,914号、同第3,554,757号明細書、特開昭58-126526号公報および前述ダフィン著「写真乳剤化学」、138～143頁に記載されている。

## 【0095】

本発明の乳剤は金増感を併用することが好ましい。金増感剤の好ましい量としてハロゲン化銀1モル当り $1 \times 10^{-7}$ ～ $1 \times 10^{-5}$ モルであり、さらに好ましいのは $1 \times 10^{-5}$ ～ $5 \times 10^{-7}$ モルである。パラジウム化合物の好ましい範囲はハロゲン化銀1モル当たり $1 \times 10^{-3}$ から $5 \times 10^{-7}$ モルである。チオシアン化合物あるいはセレノシアン化合物の好ましい範囲はハロゲン化銀1モル当たり $5 \times 10^{-2}$ から $1 \times 10^{-6}$ モルである。

## 【0096】

本発明において用いるハロゲン化銀粒子に対して使用する好ましい硫黄増感剤

量はハロゲン化銀 1 モル当り  $1 \times 10^{-4} \sim 1 \times 10^{-7}$  モルであり、さらに好ましいのは  $1 \times 10^{-5} \sim 5 \times 10^{-7}$  モルである。

## 【0097】

本発明の乳剤に対して好ましい増感法としてセレン増感がある。セレン増感においては、公知の不安定セレン化合物を用い、具体的には、コロイド状金属セレンウム、セレノ尿素類（例えば、N，N-ジメチルセレノ尿素、N，N-ジエチルセレノ尿素）、セレノケトン類、セレノアミド類のようなセレン化合物を用いることができる。セレン増感は硫黄増感あるいは貴金属増感あるいはその両方と組み合わせて用いた方が好ましい場合がある。

## 【0098】

テルル増感においては、不安定テルル化合物を用い、特開平 4-224595 号、同 4-271341 号、同 4-333043 号、同 5-303157 号、同 6-27573 号、同 6-175258 号、同 6-180478 号、同 6-208184 号、同 6-208186 号、同 6-317867 号、同 7-140579 号、同 7-301879 号、同 7-301880 号などの各公報に記載されている不安定テルル化合物を用いることができる。

## 【0099】

具体的には、ホスフィンテルリド類（例えば、ノルマルブチル-ジイソプロピルホスフィンテルリド、トリイソブチルホスフィンテルリド、トリノルマルブトキシホスフィンテルリド、トリイソプロピルホスフィンテルリド）、ジアシル（ジ）テルリド類（例えば、ビス（ジフェニルカルバモイル）ジテルリド、ビス（N-フェニル-N-メチルカルバモイル）ジテルリド、ビス（N-フェニル-N-メチルカルバモイル）テルリド、ビス（N-フェニル-N-ベンジルカルバモイル）テルリド、ビス（エトキシカルボニル）テルリド）、テルロ尿素類（例えば、N，N'-ジメチルエチレンテルロ尿素）、テルロアミド類、テルロエステル類などを用いればよい。好ましくはホスフィンテルリド類、ジアシル（ジ）テルリド類である。

## 【0100】

更に以下に示した特許公報に記載されている技術と併用することもまた好まし



い。特開平10-239789号、特開2001-75222号、特開平10-171058号。フラグメント化可能な電子供与性増感剤を用いることもよい。電子供与性増感剤は、米国特許第5,747,235号、同5,747,236号、同6,054,260号、5,994,051号、欧州特許第786692A1、同893732A1、特開平2000-181001号、同2000-180999号、同2000-181002号、同2000-181000号、同2000-221626号、同2000-221628号の各明細書及び公報に記載されている。フラグメント化可能な電子供与性増感剤は感光材料製造工程中のいかなる場合にも使用してよい。例えば粒子形成時、脱塩工程、化学増感時、塗布前などである。またこれらの工程中の複数回に分けて添加することもできる。本発明の化合物は、水、メタノール、エタノールなどの水可溶性溶媒またはこれらの混合溶媒に溶解して添加することが好ましい。水に溶解する場合、pHを高くまたは低くした方が溶解度が上がる化合物については、pHを高くまたは低くして溶解し、これを添加してもよい。フラグメント化可能な電子供与性増感剤は、乳剤層中に使用するのが好ましいが、乳剤層と共に保護層や中間層に添加しておき、塗布時に拡散させてもよい。本発明の化合物の添加時期は増感色素の前後を問わず、それぞれ好ましくはハロゲン化銀1モル当り、 $1 \times 10^{-9} \sim 5 \times 10^{-2}$ モル、更に好ましくは $1 \times 10^{-8} \sim 2 \times 10^{-3}$ モルの割合でハロゲン化銀乳剤層に含有する。フラグメント化可能な電子供与性増感剤を用いる時は、保存性改良剤を用いることが好ましい。保存性改良剤は、特開平11-119364号、特開2001-42466号公報に記載されている化合物を用いることが好ましい。

#### 【0101】

本発明に用いられる写真乳剤には、感光材料の製造工程、保存中あるいは写真処理中のかぶりを防止し、あるいは写真性能を安定化させる目的で、種々の化合物を含有させることができる。すなわちチアゾール類、例えば、ベンゾチアゾリウム塩、ニトロイミダゾール類、ニトロベンズイミダゾール類、クロロベンズイミダゾール類、プロモベンズイミダゾール類、メルカプトチアゾール類、メルカプトベンゾチアゾール類、メルカプトベンズイミダゾール類、メルカプトチアジ

アゾール類、アミノトリアゾール類、ベンゾトリアゾール類、ニトロベンゾトリアゾール類、メルカプトテトラゾール類（特に１－フェニル－５－メルカプトテトラゾール）；メルカプトピリミジン類；メルカプトトリアジン類；例えば、オキサドリチンチオンのようなチオケト化合物；アザインデン類、例えば、トリアザインデン類、テトラアザインデン類（特に４－ヒドロキシ置換（１，３，３ａ，７）テトラアザインデン類）、ペンタアザインデン類のようなかぶり防止剤または安定剤として知られた、多くの化合物を加えることができる。例えば、米国特許第３，９５４，４７４号、同第３，９８２，９４７号明細書、特公昭５２－２８６６０号公報に記載されたものを用いることができる。好ましい化合物の一つに特開昭６３－２１２９３２号公報に記載された化合物がある。かぶり防止剤および安定剤は粒子形成前、粒子形成中、粒子形成後、水洗工程、水洗後の分散時、エピタキシャル形成時、化学増感前、化学増感中、化学増感後、塗布前のいろいろな時期に目的に応じて添加することができる。乳剤調製中に添加して本来のかぶり防止および安定化効果を発現する以外に、粒子の晶壁を制御する、粒子サイズを小さくする、粒子の溶解性を減少させる、化学増感を制御する、色素の配列を制御するなど多目的に用いることができる。

【 0 1 0 2 】

本発明のエピタキシャル形成時以外の乳剤調製時、例えば粒子形成時、脱塩工程、化学増感時、塗布前に金属イオンの塩を存在させることも目的に応じて好ましい。粒子にドーピングする場合には粒子形成時、粒子表面の修飾あるいは化学増感剤として用いる時は粒子形成後、化学増感終了前に添加することが好ましい。粒子全体にドーピングする場合と粒子のコア部のみ、あるいはシェル部のみにドーピングする方法も選べる。例えば、Mg、Ca、Sr、Ba、Al、Sc、Y、La、Cr、Mn、Fe、Co、Ni、Cu、Zn、Ga、Ru、Rh、Pd、Re、Os、Ir、Pt、Au、Cd、Hg、Tl、In、Sn、Pb、Biを用いることができる。これらの金属はアンモニウム塩、酢酸塩、硝酸塩、硫酸塩、リン酸塩、水酸塩あるいは6配位錯塩、4配位錯塩など粒子形成時に溶解させることができる塩の形であれば添加できる。例えば、 $\text{CdBr}_2$ 、 $\text{CdCl}_2$ 、 $\text{Cd}(\text{NO}_3)_2$ 、 $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ 、 $\text{Pb}(\text{CH}_3\text{COO})_2$ 、 $\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ 、 $(\text{NH}_4)$

4)  $4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ 、 $\text{K}_3\text{IrCl}_6$ 、 $(\text{NH}_4)_3\text{RhCl}_6$ 、 $\text{K}_4\text{Ru}(\text{CN})_6$  があげられる。配位化合物のリガンドとしてハロ、アクア、シアノ、シアネート、チオシアネート、ニトロシル、チオニトロシル、オキソ、カルボニルのなかから選ぶことができる。これらは金属化合物を1種類のみ用いてもよいが2種あるいは3種以上を組み合わせ用いてよい。

## 【0103】

金属化合物は水またはメタノール、アセトンのような適当な有機溶媒に溶かして添加するのが好ましい。溶液を安定化するためにハロゲン化水素水溶液（例えば、 $\text{HCl}$ 、 $\text{HBr}$ ）あるいはハロゲン化アルカリ（例えば、 $\text{KCl}$ 、 $\text{NaCl}$ 、 $\text{KBr}$ 、 $\text{NaBr}$ ）を添加する方法を用いることができる。また必要に応じ酸・アルカリなどを加えてもよい。金属化合物は粒子形成前の反応容器に添加しても粒子形成の途中で加えることもできる。また水溶性銀塩（例えば、 $\text{AgNO}_3$ ）あるいはハロゲン化アルカリ水溶液（例えば、 $\text{NaCl}$ 、 $\text{KBr}$ 、 $\text{KI}$ ）に添加しハロゲン化銀粒子形成中連続して添加することもできる。さらに水溶性銀塩、ハロゲン化アルカリとは独立の溶液を用意し粒子形成中の適切な時期に連続して添加してもよい。さらに種々の添加方法を組み合わせるのも好ましい。

## 【0104】

本発明のハロゲン化銀写真乳剤は、粒子形成中もしくは粒子形成後に還元増感を施し、粒子内の少なくともホスト部分に正孔捕獲ゾーンを有する粒子を含むことが好ましい。正孔捕獲ゾーンとは、いわゆる正孔、例えば光励起によって生じた光電子と対で生じる正孔を捕獲する機能を有する領域のことを指す。このような正孔捕獲ゾーンを設ける方法としてはドーパントを用いる方法もあるが、本発明では意図的な還元増感によって設けることが望ましい。還元増感の方法は、ハロゲン化銀乳剤に還元増感剤を添加する方法、銀熟成と呼ばれる  $\text{pAg} 1 \sim 7$  の低  $\text{pAg}$  の雰囲気で成長あるいは熟成させる方法、高  $\text{pH}$  熟成と呼ばれる  $\text{pH} 8 \sim 11$  の高  $\text{pH}$  の雰囲気で成長あるいは熟成させる方法のいずれを選ぶこともできる。また2つ以上の方法を併用することもできる。

## 【0105】

本発明において意図的な還元増感とは、還元増感剤を添加することにより正孔

捕獲性銀核をハロゲン化銀粒子内の一部または全部に導入する操作を意味する。正孔捕獲性銀核とは現像活性の少ない小さな銀核を意味し、この銀核により感光過程での再結合ロスを防止し、感度を高めることが可能となる。

## 【 0 1 0 6 】

還元増感剤を添加する方法は還元増感のレベルを微妙に調節できる点で好ましい方法である。還元増感剤としては、例えば、第一錫塩、アスコルビン酸およびその誘導体、アミンおよびポリアミン類、ヒドラジン誘導体、ホルムアミジンスルフィン酸、シラン化合物、ボラン化合物が公知である。本発明において用いる還元増感にはこれら公知の還元増感剤を選んで用いることができ、また2種以上の化合物を併用することもできる。還元増感剤としては塩化第一錫、二酸化チオ尿素、ジメチルアミンボラン、アスコルビン酸およびその誘導体が好ましい化合物である。還元増感剤の添加量は乳剤製造条件に依存するので添加量を選ぶ必要があるが、ハロゲン化銀1モル当り $10^{-7} \sim 10^{-3}$ モルの範囲が適当である。還元増感剤は、例えば、水あるいはアルコール類、グリコール類、ケトン類、エステル類、アミド類のような有機溶媒に溶かし粒子成長中に添加される。

## 【 0 1 0 7 】

本発明の乳剤の製造工程中に銀に対する酸化剤を用いることが好ましい。銀に対する酸化剤とは、金属銀に作用して銀イオンに変換せしめる作用を有する化合物をいう。特にハロゲン化銀粒子の形成過程および化学増感過程において副生するきわめて微小な銀粒子を、銀イオンに変換せしめる化合物が有効である。ここで生成する銀イオンは、例えば、ハロゲン化銀、硫化銀、セレン化銀のような水に難溶の銀塩を形成してもよく、又、硝酸銀のような水に易溶の銀塩を形成してもよい。銀に対する酸化剤は、無機物であっても、有機物であってもよい。無機の酸化剤としては、例えば、オゾン、過酸化水素およびその付加物（例えば、 $\text{NaBO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ 、 $2\text{NaCO}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}_2$ 、 $\text{Na}_4\text{P}_2\text{O}_7 \cdot 2\text{H}_2\text{O}_2$ 、 $2\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ）、ペルオキシ酸塩（例えば、 $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$ 、 $\text{K}_2\text{C}_2\text{O}_6$ 、 $\text{K}_2\text{P}_2\text{O}_8$ ）、ペルオキシ錯体化合物（例えば、 $\text{K}_2[\text{Ti}(\text{O}_2)\text{C}_2\text{O}_4] \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ 、 $4\text{K}_2\text{SO}_4 \cdot \text{Ti}(\text{O}_2)\text{OH} \cdot \text{SO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{Na}_3[\text{VO}(\text{O}_2)(\text{C}_2\text{H}_4)_2] \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ）、過マンガン酸塩（例えば、 $\text{KMnO}_4$ ）、クロ

ム酸塩（例えば、 $K_2Cr_2O_7$ ）のような酸素酸塩、沃素や臭素のようなハロゲン元素、過ハロゲン酸塩（例えば、過沃素酸カリウム）、高原子価の金属の塩（例えば、ヘキサシアノ第二鉄酸カリウム）およびチオスルホン酸塩がある。

## 【 0 1 0 8 】

また、有機の酸化剤としては、p-キノンのようなキノン類、過酢酸や過安息香酸のような有機過酸化物、活性ハロゲンを放出する化合物（例えば、N-ブロムサクシンイミド、クロラミンT、クロラミンB）が例として挙げられる。

## 【 0 1 0 9 】

本発明において用いる好ましい酸化剤は、オゾン、過酸化水素およびその付加物、ハロゲン元素、チオスルホン酸塩の無機酸化剤及びキノン類の有機酸化剤である。前述の還元増感と銀に対する酸化剤を併用するのは好ましい態様である。酸化剤を用いたのち還元増感を施す方法、その逆方法あるいは両者を同時に共存させる方法のなかから選んで用いることができる。これらの方法は粒子形成工程でも化学増感工程でも選んで用いることができる。

## 【 0 1 1 0 】

本発明で得られるハロゲン化銀乳剤を用いて製造される感光材料は、支持体上に少なくとも1層のハロゲン化銀乳剤層が設けられていればよいが、好ましくは支持体上に青感色性層、緑感色性層、赤感色性層のハロゲン化銀乳剤層を各々少なくとも1層設けられており、青感色性層、緑感色性層及び赤感色性層のうち、少なくとも1つが、感度の互いに異なる2層以上から構成されている。ハロゲン化銀乳剤層および非感光性層の層数および層順に特に制限はない。典型的な例としては、支持体上に、実質的に感色性は同じであるが感光度の異なる複数のハロゲン化銀乳剤層から成る感色性層を少なくとも1つ有するハロゲン化銀写真感光材料であり、該感光性層は青色光、緑色光、および赤色光の何れかに感色性を有する単位感光性層であり、多層ハロゲン化銀カラー写真感光材料においては、一般に単位感光性層の配列が、支持体側から順に赤感色性層、緑感色性層、青感色性層の順に設置される。しかし、目的に応じて上記設置順が逆であっても、また同一感色性層中に異なる感光性層が挟まれたような設置順をもとり得る。

## 【 0 1 1 1 】

上記のハロゲン化銀感光性層の間および最上層、最下層には各層の中間層等の非感光性層を設けてもよい。該中間層には、特開昭 6 1 - 4 3 7 4 8 号、同 5 9 - 1 1 3 4 3 8 号、同 5 9 - 1 1 3 4 4 0 号、同 6 1 - 2 0 0 3 7 号、同 6 1 - 2 0 0 3 8 号の各公報に記載されるようなカプラー、D I R 化合物が含まれていてもよく、通常用いられるように混色防止剤を含んでいてもよい。

## 【 0 1 1 2 】

各単位感光性層を構成する複数のハロゲン化銀乳剤層は、西独特許第 1, 1 2 1, 4 7 0 号あるいは英国特許第 9 2 3, 0 4 5 号明細書に記載されるように高感度乳剤層、低感度乳剤層の 2 層構成を好ましく用いることができる。通常は、支持体に向かって順次感光度が低くなる様に配列するのが好ましく、また各ハロゲン乳剤層の間には非感光性層が設けられていてもよい。また、特開昭 5 7 - 1 1 2 7 5 1 号、同 6 2 - 2 0 0 3 5 0 号、同 6 2 - 2 0 6 5 4 1 号、同 6 2 - 2 0 6 5 4 3 号の各公報に記載されているように支持体より離れた側に低感度乳剤層、支持体に近い側に高感度乳剤層を設置してもよい。

## 【 0 1 1 3 】

具体例として支持体から最も遠い側から、例えば低感度青感光性層 (B L) / 高感度青感光性層 (B H) / 高感度緑感光性層 (G H) / 低感度緑感光性層 (G L) / 高感度赤感光性層 (R H) / 低感度赤感光性層 (R L) の順、または B H / B L / G L / G H / R H / R L の順、または B H / B L / G H / G L / R L / R H の順等に設置することができる。

## 【 0 1 1 4 】

また特公昭 5 5 - 3 4 9 3 2 号公報に記載されているように、支持体から最も遠い側から青感光性層 / G H / R H / G L / R L の順に配列することもできる。また特開昭 5 6 - 2 5 7 3 8 号、同 6 2 - 6 3 9 3 6 号公報に記載されているように、支持体から最も遠い側から青感光性層 / G L / R L / G H / R H の順に設置することもできる。

## 【 0 1 1 5 】

また特公昭 4 9 - 1 5 4 9 5 号公報に記載されているように上層を最も感光度の高いハロゲン化銀乳剤層、中層をそれよりも低い感光度のハロゲン化銀乳剤層

、下層を中層よりも更に感光度の低いハロゲン化銀乳剤層を配置し、支持体に向かって感光度が順次低められた感光度の異なる3層から構成される配列が挙げられる。このような感光度の異なる3層から構成される場合でも、特開昭59-202464号公報に記載されているように、同一感色性層中において支持体より離れた側から中感度乳剤層／高感度乳剤層／低感度乳剤層の順に配置されてもよい。

## 【0116】

その他、高感度乳剤層／低感度乳剤層／中感度乳剤層、あるいは低感度乳剤層／中感度乳剤層／高感度乳剤層などの順に配置されていてもよい。

## 【0117】

本発明の乳剤を用いる層は、低感度乳剤層、中感度乳剤層、高感度乳剤層のいずれでもよい。エピタキシャル接合部を有しないハロゲン化銀乳剤としては、特開平11-174606号、同11-295832号などの公報に記載のフリンジ部に転位線を含む平板粒子乳剤が好ましく用いられる。この使用法により感光材料の性能を向上させる一方で塗布銀量を低減させることが可能となる。各乳剤層で使用される乳剤の銀量（銀原子単位での質量）は、好ましくは0.3から3 g/m<sup>2</sup>であり、より好ましくは0.5から2 g/m<sup>2</sup>である。また、4層以上の場合にも、上記の如く配列を変えてよい。上記のように、それぞれの感光材料の目的に応じて種々の層構成、配列を選択することができる。

## 【0118】

本発明に関する感光材料には、前記の種々の添加剤が用いられるが、それ以外にも目的に応じて種々の添加剤を用いることができる。

## 【0119】

これらの添加剤は、より詳しくはリサーチ・ディスクロージャー Item 17643（1978年12月）、同 Item 18716（1979年11月）および同 Item 308119（1989年12月）に記載されており、その該当個所を後掲の表にまとめて示した。

## 【0120】

添加剤種類	RD17643	RD18716	RD308119
-------	---------	---------	----------

1	化学増感剤	23頁	648 頁右欄	996 頁
2	感度上昇剤		同 上	
3	分光増感剤、 強色増感剤	23～24頁	648 頁右欄～ 649 頁右欄	996 右～998右
4	増 白 剤	24頁	647 頁右欄	998 右
5	かぶり防止剤、 および安定剤	24～25頁	649 頁右欄	998 右～1000右
6	光吸収剤、 フィルター染料、 紫外線吸収剤	25～26頁	649 頁右欄～ 650 頁左欄	1003左～1003右
7	ステイン防止剤	25頁右欄	650 左～右欄	1002右
8	色素画像安定剤	25頁		1002右
9	硬 膜 剤	26頁	651 頁左欄	1004右～1005左
10	バインダー	26頁	同 上	1003右～1004右
11	可塑剤、潤滑剤	27頁	650 頁右欄	1006左～1006右
12	塗布助剤、 表面活性剤	26～27頁	同 上	1005左～1006左
13	スタチック 防 止 剤	27頁	同 上	1006右～1007左
14	マット剤			1008左～1009左

【 0 1 2 1 】

また、ホルムアルデヒドガスによる写真性能の劣化を防止するために、米国特許 4, 4 1 1, 9 8 7 号や同第 4, 4 3 5, 5 0 3 号明細書に記載されたホルムアルデヒドと反応して、固定化できる化合物を感光材料に添加することが好ましい。

【 0 1 2 2 】

本発明には種々のカラーカプラーを使用することができ、その具体例は前出のリサーチ・ディスクロージャー No. 1 7 6 4 3、VII-C～G、および同 No. 3 0 7 1 0 5、VII-C～Gに記載された特許に記載されている。



【0123】

イエローカプラーとしては、例えば米国特許第3,933,501号、同第4,022,620号、同第4,326,024号、同第4,401,752号、同第4,248,961号、特公昭58-10739号、英国特許第1,425,020号、同第1,476,760号、米国特許第3,973,968号、同第4,314,023号、同第4,511,649号、欧州特許第249,473A号、等に記載のものが好ましい。

【0124】

マゼンタカプラーとしては5-ピラゾロン系及びピラゾロアゾール系の化合物が好ましく、米国特許第4,310,619号、同第4,351,897号、欧州特許第73,636号、米国特許第3,061,432号、同第3,725,067号、リサーチ・ディスクロージャーNo. 24220(1984年6月)、特開昭60-33552号、リサーチ・ディスクロージャーNo. 24230(1984年6月)、特開昭60-43659号、同61-72238号、同60-35730号、同55-118034号、同60-185951号、米国特許4,500,630号、同第4,540,654号、同第4,556,630号、国際公開WO88/04795号に記載のものが特に好ましい。

【0125】

シアンカプラーとしては、フェノール系及びナフトール系カプラーが挙げられ、米国特許第4,052,212号、同第4,146,396号、同第4,228,233号、同第4,296,200号、同第2,369,929号、同第2,801,171号、同第2,772,162号、同第2,895,826号、同第3,772,002号、同第3,758,308号、同第4,334,011号、同第4,327,173号、西独特許公開第3,329,729号、欧州特許第121,365A号、同第249,453A号、米国特許第3,446,622号、同第4,333,999号、同第4,775,616号、同第4,451,559号、同第4,427,767号、同第4,690,889号、同第4,254,212号、同第4,296,199号、特開昭61-42658号等に記載のものが好ましい。

【 0 1 2 6 】

ポリマー化された色素形成カプラーの典型例は、米国特許第 3, 4 5 1, 8 2 0 号、同第 4, 0 8 0, 2 1 1 号、同第 4, 3 6 7, 2 8 2 号、同第 4, 4 0 9, 3 2 0 号、同第 4, 5 7 6, 9 1 0 号、英国特許第 2, 1 0 2, 1 3 7 号、欧州特許第 3 4 1, 1 8 8 A 号の各明細書に記載されている。

【 0 1 2 7 】

発色色素が適度な拡散性を有するカプラーとしては、米国特許第 4, 3 6 6, 2 3 7 号、英国特許第 2, 1 2 5, 5 7 0 号、欧州特許第 9 6, 5 7 0 号、西独特許（公開）第 3, 2 3 4, 5 3 3 号の各明細書に記載のものが好ましい。

【 0 1 2 8 】

発色色素の不要吸収を補正するためのカラード・カプラーは、リサーチ・ディスクロージャー No. 1 7 6 4 3 の VII - G 項、同 No. 3 0 7 1 0 5 の VII - G 項、米国特許第 4, 1 6 3, 6 7 0 号、特公昭 5 7 - 3 9 4 1 3 号、米国特許第 4, 0 0 4, 9 2 9 号、同第 4, 1 3 8, 2 5 8 号、英国特許第 1, 1 6, 3 6 8 号の各明細書に記載のものが好ましい。また、米国特許第 4, 7 7 4, 1 8 1 号明細書に記載のカップリング時に放出された蛍光色素により発色色素の不要吸収を補正するカプラーや、米国特許第 4, 7 7 7, 1 2 0 号明細書に記載の現像主薬と反応して色素を形成しうる色素プレカーサー基を離脱基として有するカプラーを用いることも好ましい。

【 0 1 2 9 】

カップリングに伴って写真的に有用な残基を放出する化合物もまた本発明で好ましく使用できる。現像抑制剤を放出する D I R カプラーは、前述の R D 1 7 6 4 3、VII - F 項及び同 No. 3 0 7 1 0 5、VII - F 項に記載された特許、特開昭 5 7 - 1 5 1 9 4 4 号、同 5 7 - 1 5 4 2 3 4 号、同 6 0 - 1 8 4 2 4 8 号、同 6 3 - 3 7 3 4 6 号、同 6 3 - 3 7 3 5 0 号の各公報、米国特許第 4, 2 4 8, 9 6 2 号、同第 4, 7 8 2, 0 1 2 号の各明細書に記載されたものが好ましい。

【 0 1 3 0 】

現像時に画像状に造核剤もしくは現像促進剤を放出するカプラーとしては、英

国特許第 2, 0 9 7, 1 4 0 号、同第 2, 1 3 1, 1 8 8 号明細書、特開昭 5 9 - 1 5 7 6 3 8 号、同 5 9 - 1 7 0 8 4 0 号公報に記載のものが好ましい。また、特開昭 6 0 - 1 0 7 0 2 9 号、同 6 0 - 2 5 2 3 4 0 号、特開平 1 - 4 4 9 4 0 号、同 1 - 4 5 6 8 7 号の各公報に記載の現像主薬の酸化体との酸化還元反応により、かぶらせ剤、現像促進剤、ハロゲン化銀溶剤等を放出する化合物も好ましい。

## 【 0 1 3 1 】

その他、本発明の感光材料に用いることのできる化合物としては、米国特許第 4, 1 3 0, 4 2 7 号明細書等に記載の競争カプラー、米国特許第 4, 2 8 3, 4 7 2 号、同第 4, 3 3 8, 3 9 3 号、同第 4, 3 1 0, 6 1 8 号の各明細書等に記載の多当量カプラー、特開昭 6 0 - 1 8 5 9 5 0 号、特開昭 6 2 - 2 4 2 5 2 号の各公報等に記載の D I R レドックス化合物放出カプラー、D I R カプラー放出カプラー、D I R カプラー放出レドックス化合物もしくは D I R レドックス放出レドックス化合物、欧州特許第 1 7 3, 3 0 2 A 号、同第 3 1 3, 3 0 8 A 号の各明細書に記載の離脱後復色する色素を放出するカプラー、R D. No. 1 1 4 4 9、同 2 4 2 4 1、特開昭 6 1 - 2 0 1 2 4 7 号公報等に記載の漂白促進剤放出カプラー、米国特許第 4, 5 5 5, 4 7 7 号明細書等に記載のリガンド放出カプラー、特開昭 6 3 - 7 5 7 4 7 号公報に記載のロイコ色素を放出するカプラー、米国特許第 4, 7 7 4, 1 8 1 号明細書に記載の蛍光色素を放出するカプラーが挙げられる。

## 【 0 1 3 2 】

本発明に使用するカプラーは、種々の公知の分散方法により感光材料に導入できる。

水中油滴分散法に用いられる高沸点溶媒の例は、例えば、米国特許第 2, 3 2 2, 0 2 7 号明細書に記載されている。

## 【 0 1 3 3 】

水中油滴分散法に用いられる常圧での沸点が 1 7 5 °C 以上の高沸点有機溶剤の具体例としては、フタル酸エステル類（例えば、ジブチルフタレート、ジシクロヘキシルフタレート、ジ-2-エチルヘキシルフタレート、デシルフタレート、

ビス(2, 4-ジ-*tert*-アミルフェニル)フタレート、ビス(2, 4-ジ-*tert*-アミルフェニル)イソフタレート、ビス(1, 1-ジエチルプロピル)フタレート) ; リン酸またはホスホン酸のエステル類(例えば、トリフェニルホスフェート、トリクレジルホスフェート、2-エチルヘキシルジフェニルホスフェート、トリシクロヘキシルホスフェート、トリ-2-エチルヘキシルホスフェート、トリドデシルホスフェート、トリブトキシエチルホスフェート、トリクロロプロピルホスフェート、ジ-2-エチルヘキシルフェニルホスホネート) ; 安息香酸エステル類(例えば、2-エチルヘキシルベンゾエート、ドデシルベンゾエート、2-エチルヘキシル-*p*-ヒドロキシベンゾエート) ; アミド類(例えば、*N*, *N*-ジエチルドデカンアミド、*N*, *N*-ジエチルラウリルアミド、*N*-テトラデシルピロリドン) ; アルコール類またはフェノール類(例えば、イソステアリルアルコール、2, 4-ジ-*tert*-アミルフェノール) ; 脂肪族カルボン酸エステル類(例えば、ビス(2-エチルヘキシル)セバケート、ジオクチルアゼレート、グリセロールトリブチレート、イソステアリルラクテート、トリオクチルシトレート) ; アニリン誘導体(例えば、*N*, *N*-ジブチル-2-ブトキシ-5-*tert*-オクチルアニリン) ; 炭化水素類(例えば、パラフィン、ドデシルベンゼン、ジイソプロピルナフタレン)を例示することができる。また補助溶剤としては、例えば、沸点が約30℃以上、好ましくは50℃以上かつ約160℃以下の有機溶剤が使用でき、典型例としては、例えば、酢酸エチル、酢酸ブチル、プロピオン酸エチル、メチルエチルケトン、シクロヘキサノン、2-エトキシエチルアセテート、ジメチルホルムアミドが挙げられる。

## 【0134】

ラテックス分散法の工程、効果および含浸用ラテックスの具体例は、例えば、米国特許第4, 199, 363号、西独特許出願(OLS)第2, 541, 274号および、同第2, 541, 230号明細書に記載されている。

## 【0135】

本発明のカラー感光材料中には、フェネチルアルコールや特開昭63-257747号、同62-272248号、および特開平1-80941号公報に記載の、例えば、1, 2-ベンズイソチアゾリン-3-オン、*n*-ブチル-*p*-ヒド

ロキシベンゾエート、フェノール、4-クロル-3, 5-ジメチルフェノール、2-フェノキシエタノール、2-(4-チアゾリル)ベンゾイミダゾールのような各種の防腐剤もしくは防黴剤を添加することが好ましい。

## 【0136】

本発明は種々の感光材料に適用することができるが、種々のカラー感光材料に適用する場合が好ましい。例えば、一般用もしくは映画用のカラーネガフィルム、スライド用もしくはテレビ用のカラー反転フィルム、カラーペーパー、カラーポジフィルムおよびカラー反転ペーパーを代表例として挙げることができる。本発明は、カラーデュープ用フィルムにも特に好ましく使用できる。

## 【0137】

本発明に使用できる適当な支持体は、例えば、前述のRD. No. 17643の28頁、同No. 18716の647頁右欄から648頁左欄、および同No. 307105の879頁に記載されている。

## 【0138】

本発明の感光材料は、乳剤層を有する側の全親水性コロイド層の膜厚の総和が $28\mu\text{m}$ 以下であることが好ましく、 $23\mu\text{m}$ 以下がより好ましく、 $18\mu\text{m}$ 以下が更に好ましく、 $16\mu\text{m}$ 以下が特に好ましい。また膜膨潤速度 $T_{1/2}$ が30秒以下が好ましく、20秒以下がより好ましい。ここでの膜厚は、 $25^{\circ}\text{C}$ 相対湿度55%調湿下(2日)で測定した膜厚を意味する。また、膜膨潤速度 $T_{1/2}$ は当該技術分野において公知の手法に従って測定することができ、例えばエー・グリーン(A. Green)らによりフォトグラフィック・サイエンス・アンド・エンジニアリング(Photogr. Sci. Eng.)、19巻、2号、124~129頁に記載の型のスエロメーター(膨潤計)を使用することにより測定できる。なお、 $T_{1/2}$ は発色現像液で $30^{\circ}\text{C}$ 、3分15秒処理した時に到達する最大膨潤膜厚の90%を飽和膜厚とし、飽和膜厚の $1/2$ に到達するまでの時間と定義する。

## 【0139】

膜膨潤速度 $T_{1/2}$ は、バインダーとしてのゼラチンに硬膜剤を加えること、あるいは塗布後の経時条件を変えることによって調整することができる。

## 【 0 1 4 0 】

本発明の感光材料は、乳剤層を有する側の反対側に、乾燥膜厚の総和が  $2\ \mu\text{m}$  ~  $20\ \mu\text{m}$  の親水性コロイド層（バック層と称す）を設けることが好ましい。このバック層には、例えば、前述の光吸収剤、フィルター染料、紫外線吸収剤、スタチック防止剤、硬膜剤、バインダー、可塑剤、潤滑剤、塗布助剤、表面活性剤を含有させることが好ましい。このバック層の膨潤率は  $150\sim500\%$  が好ましい。

## 【 0 1 4 1 】

本発明に従ったカラー写真感光材料は、前述の RD. No. 17643 の 28 ~ 29 頁、同 No. 18716 の 651 頁左欄～右欄、および同 No. 307105 の 880 ~ 881 頁に記載された通常の方法によって現像処理することができる。

## 【 0 1 4 2 】

本発明の感光材料の現像処理に用いる発色現像液は、好ましくは芳香族第一級アミン系発色現像主薬を主成分とするアルカリ性水溶液である。この発色現像主薬としては、アミノフェノール系化合物も有用であるが、*p*-フェニレンジアミン系化合物が好ましく使用され、その代表例としては 3-メチル-4-アミノ-N, Nジエチルアニリン、3-メチル-4-アミノ-N-エチル-N-β-ヒドロキシエチルアニリン、3-メチル-4-アミノ-N-エチル-N-β-メタンサルホンアミドエチルアニリン、3-メチル-4-アミノ-N-エチル-β-メトキシエチルアニリン、及びこれらの硫酸塩、塩酸塩もしくは *p*-トルエンサルホン酸塩などが挙げられる。これらの中で、特に、3-メチル-4-アミノ-N-エチル-N-β-ヒドロキシエチルアニリンの硫酸塩が好ましい。これらの化合物は目的に応じ 2 種以上併用することもできる。

## 【 0 1 4 3 】

発色現像液は、例えば、アルカリ金属の炭酸塩、ホウ酸塩もしくはリン酸塩のような *pH* 緩衝剤、塩化物塩、臭化物塩、沃化物塩、ベンズイミダゾール類、ベンゾチアゾール類もしくはメルカプト化合物のような現像抑制剤またはかぶり防止剤を含むのが一般的である。また必要に応じて、ヒドロキシルアミン、ジエチ

ルヒドロキシルアミン、亜硫酸塩、N，N－ビスカルボキシメチルヒドラジンの如きヒドラジン類、フェニルセミカルバジド類、トリエタノールアミン、カテコールスルホン酸類の如き各種保恒剤；エチレングリコール、ジエチレングリコールのような有機溶剤；ベンジルアルコール、ポリエチレングリコール、四級アンモニウム塩、アミン類のような現像促進剤；色素形成カプラー、競争カプラー、1－フェニル－3－ピラゾリドンのような補助現像主薬；粘性付与剤；アミノポリカルボン酸、アミノポリホスホン酸、アルキルホスホン酸、ホスホノカルボン酸に代表されるような各種キレート剤を用いることができる。キレート剤としては、例えば、エチレンジアミン四酢酸、ニトリル三酢酸、ジエチレントリアミン五酢酸、シクロヘキサンジアミン四酢酸、ヒドロキシエチルイミノジ酢酸、1－ヒドロキシエチリデン－1，1－ジホスホン酸、ニトリローN，N，N－トリメチレンホスホン酸、エチレンジアミン－N，N，N，N－テトラメチレンホスホン酸、エチレンジアミン－ジ（o－ヒドロキシフェニル酢酸）及びそれらの塩を代表例として挙げるることができる。

## 【0144】

また、反転処理を実施する場合は、通常黒白現像を行ってから発色現像する。この黒白現像液には、例えば、ハイドロキノンのようなジヒドロキシベンゼン類、例えば、1－フェニル－3－ピラゾリドンのような3－ピラゾリドン類、または例えば、N－メチル－p－アミノフェノールのようなアミノフェノール類の公知の黒白現像主薬を単独であるいは組み合わせて用いることができる。これらの発色現像液及び黒白現像液のpHは、9～12であることが一般的である。また、これらの現像液の補充量は、処理するカラー写真感光材料にもよるが、一般に感光材料1平方メートル当たり3Lとも表記する。）以下であり、補充液中の臭化物イオン濃度を低減させておくことにより50ミリリットル（以下、ミリリットルを「mL」とも表記する。）以下にすることもできる。補充量を低減する場合には、処理液の空気との接触面積を小さくすることによって液の蒸発、空気酸化を防止することが好ましい。

## 【0145】

処理槽での写真処理液と空気との接触面積は、以下に定義する開口率で表わす

ことができる。即ち、

$$\text{開口率} = [\text{処理液と空気との接触面積 (cm}^2\text{)}] \div [\text{処理液の容量 (cm}^3\text{)}]$$

【0146】

上記の開口率は0.1以下であることが好ましく、より好ましくは0.001～0.05である。このように開口率を低減させる方法としては、処理槽の写真処理液面に、例えば浮き蓋のような遮蔽物を設ける方法に加えて、特開平1-82033号公報に記載された可動蓋を用いる方法、特開昭63-216050号公報に記載されたスリット現像処理方法を挙げることができる。開口率を低減させることは、発色現像及び黒白現像の両工程のみならず、後続の諸工程、例えば、漂白、漂白定着、定着、水洗、安定化の全ての工程において適用することが好ましい。また、現像液中の臭化物イオンの蓄積を抑える手段を用いることにより、補充量を低減することもできる。

【0147】

発色現像処理の時間は通常2～5分の間で設定されるが、高温高pHとし、かつ発色現像主薬を高濃度に使用することにより、更に処理時間の短縮を図ることもできる。

【0148】

発色現像後の写真乳剤層は通常漂白処理される。漂白処理は定着処理と同時に行なわれてもよいし（漂白定着処理）、個別に行なわれてもよい。更に処理の迅速化を図るため、漂白処理後に漂白定着処理する処理方法でもよい。さらに、二槽の連続した漂白定着浴で処理すること、漂白定着処理の前に定着処理すること、又は漂白定着処理後に漂白処理することも目的に応じ任意に実施できる。漂白剤としては、例えば、鉄(III)のような多価金属の化合物、過酸類（特に、過硫酸ソーダは映画用カラーネガフィルムに適する）、キノン類、ニトロ化合物が用いられる。代表的漂白剤としては、鉄(III)の有機錯塩、例えば、エチレンジアミン四酢酸、ジエチレントリアミン五酢酸、シクロヘキサレンジアミン四酢酸、メチルイミノ二酢酸、1,3-ジアミノプロパン四酢酸、グリコールエーテルジアミン四酢酸のようなアミノポリカルボン酸類との錯塩、または、例えば、クエン酸、酒石酸、リンゴ酸との錯塩を用いることができる。これらのうち、エチレン



ジアミン四酢酸鉄 (III) 錯塩、及び 1, 3 - ジアミノプロパン四酢酸鉄 (III) 錯塩をはじめとするアミノポリカルボン酸鉄 (III) 錯塩は、迅速処理と環境汚染防止の観点から好ましい。さらに、アミノポリカルボン酸鉄 (III) 錯塩は、漂白液においても、漂白定着液においても特に有用である。これらのアミノポリカルボン酸鉄 (III) 錯塩を用いた漂白液又は漂白定着液の pH は通常 4. 0 ~ 8 であるが、処理の迅速化のためにさらに低い pH で処理することもできる。

## 【 0 1 4 9 】

漂白液、漂白定着液及びそれらの前浴には、必要に応じて漂白促進剤を使用することができる。有用な漂白促進剤の具体例は、次の明細書に記載されている：例えば、米国特許第 3, 8 9 3, 8 5 8 号、西独特許第 1, 2 9 0, 8 1 2 号、同第 2, 0 5 9, 9 8 8 号、特開昭 5 3 - 3 2 7 3 6 号、同 5 3 - 5 7 8 3 1 号、同 5 3 - 3 7 4 1 8 号、同 5 3 - 7 2 6 2 3 号、同 5 3 - 9 5 6 3 0 号、同 5 3 - 9 5 6 3 1 号、同 5 3 - 1 0 4 2 3 2 号、同 5 3 - 1 2 4 4 2 4 号、同 5 3 - 1 4 1 6 2 3 号、同 5 3 - 1 8 4 2 6 号、リサーチ・ディスクロージャー No. 1 7 1 2 9 号 (1 9 7 8 号 7 月) に記載のメルカプト基またはジスルフィド基を有する化合物；特開昭 5 1 - 1 4 0 1 2 9 号に記載のチアゾリジン誘導体；特公昭 4 5 - 8 5 0 6 号、特開昭 5 2 - 2 0 8 3 2 号、同 5 3 - 3 2 7 3 5 号、米国特許第 3, 7 0 6, 5 6 1 号に記載のチオ尿素誘導体、西独特許第 1, 1 2 7, 7 1 5 号、特開昭 5 8 - 1 6 2 3 5 号に記載の沃化物塩；西独特許第 9 6 6, 4 1 0 号、同第 2, 7 4 8, 4 3 0 号に記載のポリオキシエチレン化合物類；特公昭 4 5 - 8 8 3 6 号に記載のポリアミン化合物；その他特開昭 4 9 - 4 0 9 4 3 号、同 4 9 - 5 9 6 4 4 号、同 5 3 - 9 4 9 2 7 号、同 5 4 - 3 5 7 2 7 号、同 5 5 - 2 6 5 0 6 号、同 5 8 - 1 6 3 9 4 0 号記載の化合物；臭化物イオン等が使用できる。なかでも、メルカプト基またはジスルフィド基を有する化合物が促進効果が大きい観点で好ましく、特に米国特許第 3, 8 9 3, 8 5 8 号、西独特許第 1, 2 9 0, 8 1 2 号、特開昭 5 3 - 9 5 6 3 0 号に記載の化合物が好ましい。更に、米国特許第 4, 5 5 2, 8 8 4 号に記載の化合物も好ましい。これらの漂白促進剤は感材中に添加してもよい。撮影用のカラー感光材料を漂白定着するときに、これらの漂白促進剤は特に有効である。

## 【 0 1 5 0 】

漂白液や漂白定着液には上記の化合物の他に、漂白ステインを防止する目的で有機酸を含有させることが好ましい。特に好ましい有機酸は、酸解離定数 ( $pK_a$ ) が 2～5 である化合物で、具体的には、例えば、酢酸、プロピオン酸、ヒドロキシ酢酸を挙げることができる。

## 【 0 1 5 1 】

定着液や漂白定着液に用いられる定着剤としては、例えば、チオ硫酸塩、チオシアン酸塩、チオエーテル系化合物、チオ尿素類、多量の沃化物塩を挙げることができる。このなかではチオ硫酸塩の使用が一般的であり、特にチオ硫酸アンモニウムが最も広範に使用できる。また、チオ硫酸塩と、例えば、チオシアン酸塩、チオエーテル系化合物、チオ尿素の併用も好ましい。定着液や漂白定着液の保恒剤としては、亜硫酸塩、重亜硫酸塩、カルボニル重亜硫酸付加物あるいは欧州特許第 2 9 4, 7 6 9 A 号明細書に記載のスルフィン酸化合物が好ましい。更に、定着液や漂白定着液には、液の安定化の目的で、各種アミノポリカルボン酸類や有機ホスホン酸類の添加が好ましい。

## 【 0 1 5 2 】

本発明において、定着液または漂白定着液には、 $pH$ 調整のために  $pK_a$  が 6.0～9.0 の化合物、好ましくはイミダゾール、1-メチルイミダゾール、1-エチルイミダゾール、2-メチルイミダゾールの如きイミダゾール類を 0.1～10 モル/L 添加することが好ましい。

## 【 0 1 5 3 】

脱銀工程の時間の合計は、脱銀不良が生じない範囲で短い方が好ましい。好ましい時間は 1 分～3 分、更に好ましくは 1 分～2 分である。また、処理温度は 25℃～50℃、好ましくは 35℃～45℃である。好ましい温度範囲においては脱銀速度が向上し、かつ処理後のステイン発生が有効に防止される。

## 【 0 1 5 4 】

脱銀工程においては、攪拌ができるだけ強化されていることが好ましい。攪拌強化の具体的な方法としては、特開昭 6 2 - 1 8 3 4 6 0 号公報に記載の感光材料の乳剤面に処理液の噴流を衝突させる方法や、特開昭 6 2 - 1 8 3 4 6 1 号公

報に記載の回転手段を用いて攪拌効果を上げる方法が挙げられる。更には、液中に設けられたワイパーブレードと乳剤面を接触させながら感光材料を移動させ、乳剤表面を乱流化することによってより攪拌効果を向上させる方法や、処理液全体の循環流量を増加させる方法が挙げられる。このような攪拌向上手段は、漂白液、漂白定着液、定着液のいずれにおいても有効である。攪拌の向上は、乳剤膜中への漂白剤および、定着剤の供給を速め、結果として脱銀速度を高めるものと考えられる。また、前記の攪拌向上手段は漂白促進剤を使用した場合により有効であり、促進効果を著しく増加させたり、漂白促進剤により定着阻害作用を解消させることができる。

## 【 0 1 5 5 】

本発明の感光材料の現像に用いられる自動現像機は、特開昭 6 0 - 1 9 1 2 5 7 号、同 6 0 - 1 9 1 2 5 8 号、同 6 0 - 1 9 1 2 5 9 号の各公報に記載の感光材料搬送手段を有していることが好ましい。前記の特開昭 6 0 - 1 9 1 2 5 7 号公報に記載のとおり、このような搬送手段は前浴から後浴への処理液の持込みを著しく削減でき、処理液の性能劣化を防止する効果が高い。このような効果は、各工程における処理時間の短縮や処理液補充量の低減に特に有効である。

## 【 0 1 5 6 】

本発明のハロゲン化銀カラー写真感光材料は、脱銀処理後、水洗及び／又は安定工程を経るのが一般的である。水洗工程での水洗水量は、感光材料の特性（例えば、カプラーのような使用素材による）、用途、更には、例えば、水洗水温、水洗タンクの数（段数）、向流、順流のような補充方式、その他種々の条件に応じて広範囲に設定し得る。このうち、多段向流方式における水洗タンク数と水量の関係は、J o u r n a l o f t h e S o c i e t y o f M o t i o n P i c t u r e a n d T e l e v i s i o n E n g i n e e r s 第 6 4 巻、P. 2 4 8 ~ 2 5 3（1 9 5 5 年 5 月号）に記載の方法で求めることができる。

## 【 0 1 5 7 】

前記文献に記載の多段向流方式によれば、水洗水量を大幅に減少し得るが、タンク内における水の滞留時間の増加によりバクテリアが繁殖し、生成した浮遊物

が感光材料に付着するというような問題が生じる。本発明のカラー感光材料の処理においては、このような問題の解決策として、特開昭 6 2 - 2 8 8 8 3 8 号公報に記載のカルシウムイオン、マグネシウムイオンを低減させる方法を極めて有効に用いることができる。また、特開昭 5 7 - 8 5 4 2 号に記載の、例えば、イソチアゾロン化合物やサイアベンダゾール類、塩素化イソシアヌール酸ナトリウムのような塩素系殺菌剤、その他、例えば、ベンゾトリアゾールのよう、堀口博著「防菌防黴剤の化学」（1986年）三共出版、衛生技術会編「微生物の滅菌、殺菌、防黴技術」（1982年）工業技術会、日本防菌防黴学会編「防菌防黴剤事典」（1986年）に記載の殺菌剤を用いることもできる。

## 【 0 1 5 8 】

本発明の感光材料の処理における水洗水の pH は、4 ~ 9、好ましくは 5 ~ 8 である。水洗水温および水洗時間も、例えば感光材料の特性、用途に応じて種々設定し得るが、一般には、15 ~ 45℃で 20 秒 ~ 10 分、好ましくは 25 ~ 40℃で 30 秒 ~ 5 分の範囲が選択される。更に、本発明の感光材料は、上記水洗に代えて、直接安定液によって処理することもできる。このような安定化処理においては、特開昭 5 7 - 8 5 4 3 号、同 5 8 - 1 4 8 3 4 号、同 6 0 - 2 2 0 3 4 5 号の各公報に記載の公知の方法はすべて用いることができる。

## 【 0 1 5 9 】

また、前記水洗処理に続いて、更に安定化処理する場合もある。その例として、撮影用カラー感光材料の最終浴として使用される、色素安定化剤と界面活性剤を含有する安定浴を挙げることができる。色素安定化剤としては、例えば、ホルマリンやグルタルアルデヒドのようなアルデヒド類、N-メチロール化合物、ヘキサメチレンテトラミンあるいはアルデヒド亜硫酸酸付加物を挙げることができる。この安定浴にも、各種キレート剤や防黴剤を加えることができる。

## 【 0 1 6 0 】

上記水洗及び／又は安定液の補充に伴うオーバーフロー液は脱銀工程のような他の工程において再利用することもできる。例えば自動現像機を用いた処理において、上記の各処理液が蒸発により濃縮化する場合には、水を加えて濃縮補正することが好ましい。

## 【 0 1 6 1 】

本発明のハロゲン化銀カラー写真感光材料には、処理の簡略化及び迅速化の目的で発色現像主薬を内蔵させても良い。内蔵させるためには、発色現像主薬の各種プレカーサーを用いるのが好ましい。例えば、米国特許第 3, 3 4 2, 5 9 7 号明細書記載のインドアニリン系化合物、例えば、同第 3, 3 4 2, 5 9 9 号、リサーチ・ディスクロージャー No. 1 4, 8 5 0 及び同 No. 1 5, 1 5 9 に記載のシッフ塩基型化合物、同 No. 1 3, 9 2 4 に記載のアルドール化合物、米国特許第 3, 7 1 9, 4 9 2 号明細書に記載の金属塩錯体、特開昭 5 3 - 1 3 5 6 2 8 号公報に記載のウレタン系化合物を挙げることができる。

## 【 0 1 6 2 】

本発明のハロゲン化銀カラー感光材料は、必要に応じて、発色現像を促進する目的で、各種の 1 - フェニル - 3 - ピラゾリドン類を内蔵しても良い。典型的な化合物は、例えば、特開昭 5 6 - 6 4 3 3 9 号、同 5 7 - 1 4 4 5 4 7 号、および同 5 8 - 1 1 5 4 3 8 号の各公報に記載されている。

## 【 0 1 6 3 】

本発明における各種処理液は、1 0 °C ~ 5 0 °C において使用される。通常は 3 3 °C ~ 3 8 °C の温度が標準的であるが、より高温にして処理を促進し処理時間を短縮したり、逆により低温にして画質の向上や処理液の安定性の改良を達成することができる。

## 【 0 1 6 4 】

また、本発明のハロゲン化銀感光材料は、米国特許第 4, 5 0 0, 6 2 6 号明細書、特開昭 6 0 - 1 3 3 4 4 9 号、同 5 9 - 2 1 8 4 4 3 号、同 6 1 - 2 3 8 0 5 6 号の各公報、欧州特許第 2 1 0, 6 6 0 A 2 号明細書などに記載されている熱現像感光材料にも適用できる。

## 【 0 1 6 5 】

また、本発明のハロゲン化銀カラー写真感光材料は、特公平 2 - 3 2 6 1 5 号公報、実公平 3 - 3 9 7 8 4 号公報などに記載されているレンズ付きフィルムユニットに適用した場合に、より効果を発現しやすく有効である。

## 【 0 1 6 6 】

## 【実施例】

以下に本発明の実施例を示す。但しこの実施例に限定されるものではない。

## (実施例 1)

## (乳剤の調製)

## (種乳剤)

特開平 10-293372 号公報の実施例 2 に記載されたハロゲン化銀平板粒子の調製方法を参考にした。KBr 0.38 g、および低分子量ゼラチン（重量平均分子量約 15000）0.5 g を含有する分散媒溶液 1 リットルを反応容器に 40℃ に保ち、それを攪拌しながら 0.29 mol/リットルの AgNO<sub>3</sub> 水溶液と 0.29 mol/リットルの KBr 水溶液を各々 20 mL ずつ、同時に 40 秒間かけて添加した。添加後 10% KBr 溶液 22 mL を添加した後、75℃ に昇温した。昇温後トリメリット化ゼラチン 35 g と水 250 mL からなるゼラチン水溶液（60℃）を分散媒溶液に添加した。この際、pH は 6.0 に調整した。この後、1.2 mol/リットルの AgNO<sub>3</sub> 水溶液と 1.2 mol/リットルの KBr 水溶液が同時に添加した。この時、添加される AgNO<sub>3</sub> に対して沃化銀が 3 mol% になる量の沃化銀微粒子を同時に添加した。この際、分散媒の pBr は 2.64 に保った。この乳剤を特開 2002-122952 号公報の本文及び実施例 2 に記載の限外濾過法で脱塩したした後、ゼラチンを加え pH, 5.7、pAg, 8.8、乳剤 1 kg 当たりの銀換算の質量 131.8 g、ゼラチン質量 64.1 g に調整し、種乳剤とした。得られた乳剤中には、全投影面積の 98% 以上が平板粒子で占められており、平均等価球相当径は 0.7 μm、平均アスペクト比は 3.1 であった。

## 【0167】

## (乳剤 1-A)

## ＜ホスト平板粒子の形成＞

トリメリット化率 97% のトリメリット化ゼラチンを 46 g、KBr を 1.7 g 含む水溶液 1211 mL を 75℃ に保ち激しく攪拌した。前述した種乳剤を 185 g 加えた後、変成シリコンオイル（日本ユニカー株式会社製品、L7602）を 0.3 g 添加した。H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> を添加して pH を 5.5 に調整した後、AgNO

$\text{AgNO}_3$  を 7.0 g 含む水溶液 67.6 mL と K I を 3 モル% 含む K B r と K I の混合水溶液をダブルジェット法で最終流量が初期流量の 5.1 倍になるように流量加速して 6 分間にわたり添加した。この時、銀電位を飽和カロメル電極に対して + 0 mV に保った。ベンゼンチオスルホン酸ナトリウム 2 mg を添加した後、反応容器外に設置した攪拌装置に  $\text{AgNO}_3$  を 170 g 含む水溶液 762 mL と K B r を 115.4 g と K I を 5.0 g および重量平均分子量約 15000 のゼラチンを 76.2 g 含んだ水溶液 762 mL を同時に添加して沃化銀含有率 3 モル% の沃臭化銀微粒子（平均粒子サイズ：0.010  $\mu\text{m}$ ）を調製しながら反応容器内にこの沃化銀微粒子を 120 分間にわたり添加した。この時、銀電位を飽和カロメル電極に対して - 20 mV に保った。 $\text{AgNO}_3$  を 58.5 g 含む水溶液 131 mL と K B r を含む水溶液をダブルジェット法で 30 分間にわたり添加した。この時、銀電位を飽和カロメル電極に対して最初の 20 分間は + 20 mV に、残りの 10 分間は + 100 mV に保った。

【0168】

#### ＜エピタキシャル接合の形成＞

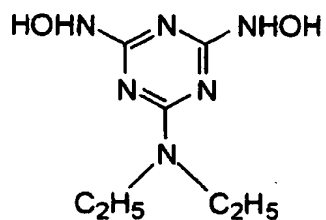
前記、＜ホスト平板粒子の形成＞に引き続き、50℃に降温した後、0.5% K I 水溶液 156 mL を添加した後、20 分間 50℃で保持して攪拌を行った後、 $\text{K}_4[\text{RuCN}_6]$  を含む水溶液を乳剤の総銀量に対して  $1.0 \times 10^{-5} \text{ mol/mol}$   $\text{Ag}$  だけ添加した。その後、NaCl を 1.9 g 含む水溶液 140 mL を添加した後、 $\text{AgNO}_3$  を 3.1 g 含む水溶液 80 mL を添加した。さらにその後、反応容器とは別の混合装置内に  $\text{AgNO}_3$  を 2.04 g 含む水溶液 50 mL とゼラチンを 0.84 g、K B r を 1.43 g、K I を 0.20 g 含む水溶液 50 mL を同時に添加して調製した沃臭化銀微粒子（平均粒子サイズ 0.03  $\mu\text{m}$ ）を反応容器に添加した。その後、この乳剤を特開 2002-122952 号公報の本文及び実施例 2 に記載の限外濾過法で脱塩したした後、ゼラチンを添加し 40℃で pH 5.8、pAg 8.7 に調整した。化合物 1 および 2 を添加した後、50℃に昇温した。増感色素 1、2、3 を添加した後、チオシアン酸カリウム、塩化金酸、チオ硫酸ナトリウム、N,N-ジメチルセレノウレアを添加し最適に化学増感した。化学増感終了時に化合物 3 および化合物 4 を添加した。ここで、最適に化学

増感するとは、増感色素ならびに各化合物をハロゲン化銀 1 モルあたり  $10^{-1}$  から  $10^{-8}$  モルの添加量範囲から選択したことを意味する。

【 0 1 6 9 】

【 化 1 】

化合物 1



【 0 1 7 0 】

【 化 2 】

化合物 2

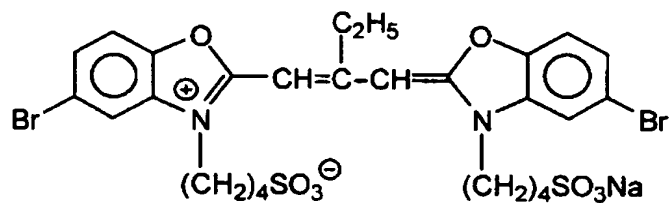


【 0 1 7 1 】

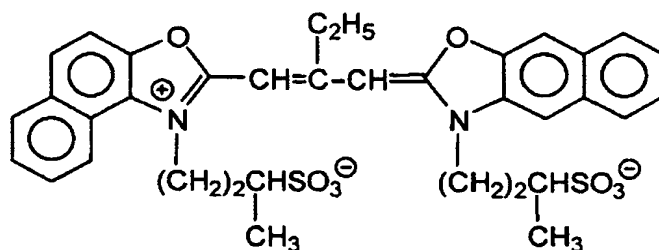


【化 3】

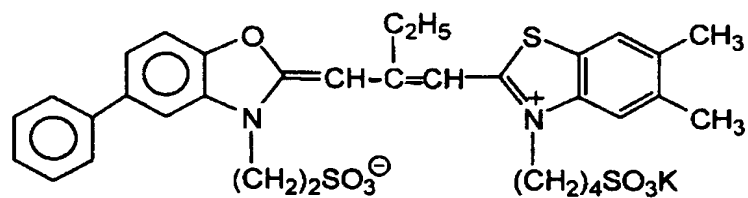
緑感性乳剤用増感色素 1



緑感性乳剤用増感色素 2



緑感性乳剤用増感色素 3

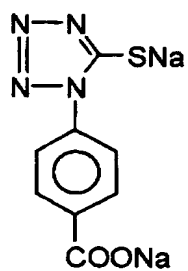


色素 1:色素 2:色素 3 = 76:17:7(モル比)

【0 1 7 2】

【化 4】

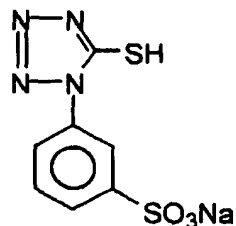
化合物 3



【0 1 7 3】

## 【化 5】

化合物 4



## 【0 1 7 4】

得られた乳剤は、全粒子の 9 8 % 以上（粒子個数比）が平行な主平面が（1 1 1）面である沃臭化銀のホスト平板粒子部分を有する沃塩臭化銀乳剤であり、平均等価球相当径 1. 3  $\mu\text{m}$ 、等価球相当径分布の変動係数 1 1 %、平均等価円相当径 3. 3 5  $\mu\text{m}$ 、等価円相当径分布の変動係数 2 0 %、平均粒子厚み 0. 1 3 0  $\mu\text{m}$ 、平均アスペクト比 2 6 であった。以下の乳剤 1 - B ~ 1 - G も同様であった。

## 【0 1 7 5】

（乳剤 1 - B）

〈ホスト平板粒子の形成〉

乳剤 1 - A と同様にして調製した。

〈エピタキシャル接合の形成〉

前記、〈ホスト平板粒子の形成〉に引き続き、5 0 °C に降温した後、0. 5 % K I 水溶液 1 5 6 mL を添加した後、2 0 分間 5 0 °C で保持して攪拌を行った後、 $\text{K}_4[\text{RuCN}_6]$  を含む水溶液を乳剤の総銀量に対して  $1. 0 \times 10^{-5} \text{mol/mol Ag}$  だけ添加した。その後、NaCl を 4. 8 g 含む水溶液 1 4 0 mL を添加した後、 $\text{AgNO}_3$  を 7. 8 g 含む水溶液 8 0 mL を添加した。さらにその後、反応容器とは別の混合装置内に  $\text{AgNO}_3$  を 2. 0 4 g 含む水溶液 5 0 mL とゼラチンを 0. 8 4 g、KBr を 1. 4 3 g、KI を 0. 2 0 g 含む水溶液 5 0 mL を同時に添加して調製した沃臭化銀微粒子（平均粒子サイズ 0. 0 3  $\mu\text{m}$ ）を反応容器に添加した。その後、この乳剤を特開 2 0 0 2 - 1 2 2 9 5 2 号公報の本文及び実施例 2 に記載の限外濾過法で脱塩したした後、ゼラチンを添加し 4 0 °C で pH 5. 8、pAg 8. 7 に調整した。前記化合物 1 および 2 を添加した後、5 0 °C

に昇温した。前記増感色素 1、2、3 を添加した後、チオシアン酸カリウム、塩化金酸、チオ硫酸ナトリウム、N、N-ジメチルセレノウレアを添加し最適に化学増感した。化学増感終了時に前記化合物 3 および前記化合物 4 を添加した。ここで、最適に化学増感するとは、増感色素ならびに各化合物をハロゲン化銀 1 モルあたり  $10^{-1}$  から  $10^{-8}$  モルの添加量範囲から選択したことを意味する。

## 【0176】

(乳剤 1-C)

<ホスト平板粒子の形成>

乳剤 1-A と同様にして調製した。

<エピタキシャル接合の形成>

前記、<ホスト平板粒子の形成>に引き続き、 $50^{\circ}\text{C}$  に降温した後、0.5% KI 水溶液 156 mL を添加した後、20 分間  $50^{\circ}\text{C}$  で保持して攪拌を行った後、 $\text{K}_4[\text{RuCN}_6]$  を含む水溶液を乳剤の総銀量に対して  $1.0 \times 10^{-5} \text{ mol/mol}$  だけ添加した。その後、NaCl を 4.8 g 含む水溶液 140 mL を添加した後、 $\text{AgNO}_3$  を 7.8 g 含む水溶液 80 mL を添加した。さらにその後、反応容器とは別の混合装置内に  $\text{AgNO}_3$  を 5.10 g 含む水溶液 125 mL とゼラチンを 2.10 g、KBr を 3.58 g、KI を 0.5 g 含む水溶液 125 mL を同時に添加して調製した沃臭化銀微粒子 (平均粒子サイズ  $0.03 \mu\text{m}$ ) を反応容器に添加した。その後、この乳剤を特開 2002-122952 号公報の本文及び実施例 2 に記載の限外濾過法で脱塩したした後、ゼラチンを添加し  $40^{\circ}\text{C}$  で pH 5.8、pAg 8.7 に調整した。前記化合物 1 および 2 を添加した後、 $50^{\circ}\text{C}$  に昇温した。前記増感色素 1、2、3 を添加した後、チオシアン酸カリウム、塩化金酸、チオ硫酸ナトリウム、N、N-ジメチルセレノウレアを添加し最適に化学増感した。化学増感終了時に前記化合物 3 および前記化合物 4 を添加した。ここで、最適に化学増感するとは、増感色素ならびに各化合物をハロゲン化銀 1 モルあたり  $10^{-1}$  から  $10^{-8}$  モルの添加量範囲から選択したことを意味する。

## 【0177】

(乳剤 1-D)

<ホスト平板粒子の形成>

乳剤 1 - A と同様にして調製した。

#### 〈エピタキシャル接合の形成〉

前記、〈ホスト平板粒子の形成〉に引き続き、50℃に降温した後、0.5% K I 水溶液 156 mL を添加した後、20 分間 50℃で保持して攪拌を行った後、 $K_4[RuCN_6]$  を含む水溶液を乳剤の総銀量に対して  $1.0 \times 10^{-5} \text{ mol/mol}$  Ag だけ添加した。その後、NaCl を 9.5 g 含む水溶液 140 mL を添加した後、 $AgNO_3$  を 15.5 g 含む水溶液 80 mL を添加した。さらにその後、反応容器とは別の混合装置内に  $AgNO_3$  を 5.10 g 含む水溶液 125 mL とゼラチンを 2.10 g、KBr を 3.58 g、KI を 0.50 g 含む水溶液 125 mL を同時に添加して調製した沃臭化銀微粒子（平均粒子サイズ 0.03  $\mu\text{m}$ ）を反応容器に添加した。その後、この乳剤を特開 2002-122952 号公報の本文及び実施例 2 に記載の限外濾過法で脱塩したした後、ゼラチンを添加し 40℃で pH 5.8、pAg 8.7 に調整した。前記化合物 1 および 2 を添加した後、50℃に昇温した。前記増感色素 1、2、3 を添加した後、チオシアン酸カリウム、塩化金酸、チオ硫酸ナトリウム、N,N-ジメチルセレノウレアを添加し最適に化学増感した。化学増感終了時に前記化合物 3 および前記化合物 4 を添加した。ここで、最適に化学増感するとは、増感色素ならびに各化合物をハロゲン化銀 1 モルあたり  $10^{-1}$  から  $10^{-8}$  モルの添加量範囲から選択したことを意味する。

【0178】

（乳剤 1 - E）

#### 〈ホスト平板粒子の形成〉

乳剤 1 - A と同様にして調製した。

#### 〈エピタキシャル接合の形成〉

前記、〈ホスト平板粒子の形成〉に引き続き、50℃に降温した後、0.5% K I 水溶液 156 mL を添加した後、20 分間 50℃で保持して攪拌を行った後、 $K_4[RuCN_6]$  を含む水溶液を乳剤の総銀量に対して  $1.0 \times 10^{-5} \text{ mol/mol}$  Ag だけ添加した。その後、NaCl を 9.5 g 含む水溶液 140 mL を添加した後、 $AgNO_3$  を 15.5 g 含む水溶液 80 mL を添加した。さらにその後、反

応容器とは別の混合装置内に  $\text{AgNO}_3$  を 10.2 g 含む水溶液 250 mL とゼラチンを 4.2 g、 $\text{KBr}$  を 7.2 g、 $\text{KI}$  を 1.0 g 含む水溶液 250 mL を同時に添加して調製した沃臭化銀微粒子（平均粒子サイズ  $0.03 \mu\text{m}$ ）を反応容器に添加した。その後、この乳剤を特開 2002-122952 号公報の本文及び実施例 2 に記載の限外濾過法で脱塩したした後、ゼラチンを添加し  $40^\circ\text{C}$  で  $\text{pH}$  5.8、 $\text{pAg}$  8.7 に調整した。前記化合物 1 および 2 を添加した後、 $50^\circ\text{C}$  に昇温した。前記増感色素 1、2、3 を添加した後、チオシアン酸カリウム、塩化金酸、チオ硫酸ナトリウム、 $\text{N}$ 、 $\text{N}$ -ジメチルセレノウレアを添加し最適に化学増感した。化学増感終了時に前記化合物 3 および前記化合物 4 を添加した。ここで、最適に化学増感するとは、増感色素ならびに各化合物をハロゲン化銀 1 モルあたり  $10^{-1}$  から  $10^{-8}$  モルの添加量範囲から選択したことを意味する。

【0179】

（乳剤 1-F）

〈ホスト平板粒子の形成〉

乳剤 1-A と同様にして調製した。

〈エピタキシャル接合の形成〉

前記、〈ホスト平板粒子の形成〉に引き続き、 $50^\circ\text{C}$  に降温した後、0.5%  $\text{KI}$  水溶液 156 mL を添加した後、20 分間  $50^\circ\text{C}$  で保持して攪拌を行った後、 $\text{K}_4[\text{RuCN}_6]$  を含む水溶液を乳剤の総銀量に対して  $1.0 \times 10^{-5} \text{mol/mol}$   $\text{Ag}$  だけ添加した。その後、 $\text{NaCl}$  を 9.5 g 含む水溶液 140 mL を添加した後、 $\text{AgNO}_3$  を 15.5 g 含む水溶液 80 mL を添加した。さらにその後、反応容器とは別の混合装置内に  $\text{AgNO}_3$  を 20.4 g 含む水溶液 500 mL とゼラチンを 8.4 g、 $\text{KBr}$  を 14.3 g、 $\text{KI}$  を 2.0 g 含む水溶液 500 mL を同時に添加して調製した沃臭化銀微粒子（平均粒子サイズ  $0.03 \mu\text{m}$ ）を反応容器に添加した。その後、この乳剤を特開 2002-122952 号公報の本文及び実施例 2 に記載の限外濾過法で脱塩したした後、ゼラチンを添加し  $40^\circ\text{C}$  で  $\text{pH}$  5.8、 $\text{pAg}$  8.7 に調整した。前記化合物 1 および 2 を添加した後、 $50^\circ\text{C}$  に昇温した。前記増感色素 1、2、3 を添加した後、チオシアン酸カリウム、塩化金酸、チオ硫酸ナトリウム、 $\text{N}$ 、 $\text{N}$ -ジメチルセレノウレアを添加し最適に

化学増感した。化学増感終了時に前記化合物 3 および前記化合物 4 を添加した。ここで、最適に化学増感するとは、増感色素ならびに各化合物をハロゲン化銀 1 モルあたり  $10^{-1}$  から  $10^{-8}$  モルの添加量範囲から選択したことを意味する。

## 【0180】

(乳剤 1-G)

〈ホスト平板粒子の形成〉

乳剤 1-A と同様にして調製した。

〈エピタキシャル接合の形成〉

前記、〈ホスト平板粒子の形成〉に引き続き、 $50^{\circ}\text{C}$  に降温した後、 $0.5\%$  KI 水溶液  $156\text{ mL}$  を添加した後、 $20$  分間  $50^{\circ}\text{C}$  で保持して攪拌を行った後、 $\text{K}_4[\text{RuCN}_6]$  を含む水溶液を乳剤の総銀量に対して  $1.0 \times 10^{-5} \text{ mol/mol}$  Ag だけ添加した。その後、NaCl を  $11.4\text{ g}$  含む水溶液  $140\text{ mL}$  を添加した後、 $\text{AgNO}_3$  を  $18.6\text{ g}$  含む水溶液  $80\text{ mL}$  を添加した。さらにその後、反応容器とは別の混合装置内に  $\text{AgNO}_3$  を  $12.2\text{ g}$  含む水溶液  $300\text{ mL}$  とゼラチンを  $5.04\text{ g}$ 、KBr を  $8.58\text{ g}$ 、KI を  $1.20\text{ g}$  含む水溶液  $300\text{ mL}$  を同時に添加して調製した沃臭化銀微粒子 (平均粒子サイズ  $0.03\text{ }\mu\text{m}$ ) を反応容器に添加した。その後、この乳剤を特開 2002-122952 号公報の本文及び実施例 2 に記載の限外濾過法で脱塩したした後、ゼラチンを添加し  $40^{\circ}\text{C}$  で  $\text{pH } 5.8$ 、 $\text{pAg } 8.7$  に調整した。前記化合物 1 および 2 を添加した後、 $50^{\circ}\text{C}$  に昇温した。前記増感色素 1、2、3 を添加した後、チオシアン酸カリウム、ビス (1, 4, 5-トリメチル-1, 2, 4-トリアゾリウム-3-チオレート金 (I)) テトラフルオロボレイト、カルボキシメチルトリメチルチオ尿素、N, N-ジメチルセレノウレアを添加し最適に化学増感した。化学増感終了時に前記化合物 3 および前記化合物 4 を添加した。ここで、最適に化学増感するとは、増感色素ならびに各化合物をハロゲン化銀 1 モルあたり  $10^{-1}$  から  $10^{-8}$  モルの添加量範囲から選択したことを意味する。

## 【0181】

上記乳剤 1-A ~ 1-G について、以下の粒子が乳剤中の全粒子に占める割合 % (粒子個数比率) を表 1 にまとめた。①ホスト平板粒子のコーナ一部に形

成されたハロゲン化銀エピタキシャル接合部を1粒子当たり少なくとも1個有する粒子②同エピタキシャル接合部を1粒子当たり3ないし6個有する粒子③同エピタキシャル接合部がホスト平板粒子の主平面に平行な面を有している粒子④同エピタキシャル接合部が{100}面を有している粒子⑤同エピタキシャル接合部に少なくとも1本の転位線を有する粒子。⑥同エピタキシャル接合部内に臭化銀含有率30モル%以下の領域と臭化銀含有率30モル%以上の領域とを有する粒子。(いずれも本文記載の方法の透過型電子顕微鏡または分析電顕を用いる観察により求めた)。

【0182】

【表 1】

表 1

乳剤名	ホスト平板粒子のコーナ部分に形成されたハロゲン化銀エピタキシャル接合部を1粒子当たり1個有する粒子が全粒子に対して占める割合% (粒子個数比率)	ホスト平板粒子のコーナ部分に形成されたハロゲン化銀エピタキシャル接合部を1粒子当たり3ないし6個有する粒子が全粒子に対して占める割合% (粒子個数比率)	ホスト平板粒子のコーナ部分に形成されたハロゲン化銀エピタキシャル接合部の主平面上に平行な面を有する粒子が全粒子に対して占める割合% (粒子個数比率)	ホスト平板粒子のコーナ部分に形成されたハロゲン化銀エピタキシャル接合部の外表面の一部が(100)面を有する粒子が全粒子に対して占める割合% (粒子個数比率)	ホスト平板粒子のコーナ部分に形成されたハロゲン化銀エピタキシャル接合部に少なくとも1本の転位線を有する粒子が全粒子に対して占める割合% (粒子個数比率)	ホスト平板粒子のコーナ部分に形成されたハロゲン化銀エピタキシャル接合部に少なくとも1個のハロゲン化銀エピタキシャル接合部を有する粒子が全粒子に対して占める割合%
1-A	40	10	30	38	27	31
1-B	60	24	35	60	33	40
1-C	60	24	52	60	51	56
1-D	98	64	56	97	54	53
1-E	98	64	95	96	92	90
1-F	98	65	40	98	37	39
1-G	99	82	97	98	96	98

【0183】



(単層塗布試料の作成、その評価)

下塗り層を設けてある三酢酸セルロースフィルム支持体に以下に示すような塗布条件で、前記の乳剤 1-A-1~1-G の塗布を行った。

【0184】

〔塗布条件〕

・乳剤層

乳剤	各種の乳剤	A g	1. 6 / m <sup>2</sup>
カプラー	化合物 A		2. $3 \times 10^{-3}$ モル / m <sup>2</sup>
	トリクレジルフォスフェート		1. 3 g / m <sup>2</sup>
	ゼラチン		3. 2 g / m <sup>2</sup>

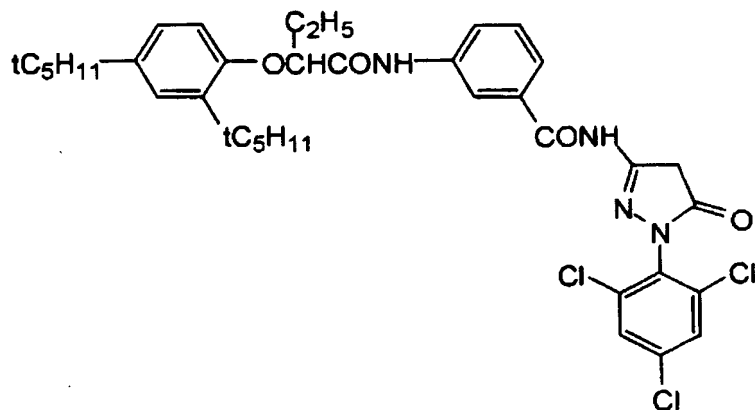
・保護層

	2, 4-ジクロロ-6-ヒドロキシ-s-トリアジンナトリウム塩		0. 08 g / m <sup>2</sup>
	ゼラチン		1. 80 g / m <sup>2</sup>
	カブリ防止剤 化合物 B		8. $4 \times 10^{-3}$ モル / m <sup>2</sup>

【0185】

【化6】

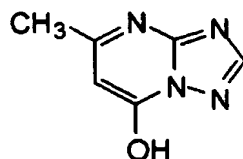
化合物 A



【0186】

【化 7】

化合物 B



【0187】

これらの試料 101～107 を 40℃、相対湿度 70% の条件下で 14 時間硬膜処理を施した。その後、富士フイルム（株）製ゼラチンフィルター SC-39（カットオフ波長が 390 nm である長波長光透過フィルター）と連続ウェッジを通して 1/100 秒間露光を行い、下記の現像処理を行なった試料を緑色フィルターで濃度測定することにより写真感度及び階調の評価を行った。

【0188】

富士写真フイルム（株）製ネガプロセサー FP-350 を用い、特開 2001-228572 号公報の実施例 1 に記載の方法で処理した。

【0189】

写真感度及び階調の結果を下記の表 2 に示す。感度は得られた特性曲線のかぶり濃度プラス 0.2 の濃度に到達するのに必要な露光量の逆数の相対値で表示した（試料 101 の感度を 100 とした）。また、階調については特性曲線のかぶり濃度よりも 0.3 及び 1.0 高い濃度を示す 2 点を結ぶ直線の傾きをもってその値とし、相対値で表示した（試料 101 の階調の値を 100 とした）。

【0190】

【表 2】

表 2

試料名	乳剤名	* 感度	* 階調	備考
1 0 1	1-A	1 0 0	1 0 0	比較例
1 0 2	1-B	1 0 7	1 0 4	比較例
1 0 3	1-C	1 3 5	1 2 0	本発明
1 0 4	1-D	1 5 1	1 2 8	本発明
1 0 5	1-E	1 6 2	1 3 0	本発明
1 0 6	1-F	1 0 5	1 0 9	比較例
1 0 7	1-G	1 7 4	1 3 2	本発明

\* 試料 1 0 1 の感度・階調を 1 0 0 として相対値で表した

## 【0 1 9 1】

試料 1 0 1、1 0 2、1 0 6 と試料 1 0 3、1 0 4、1 0 5、1 0 7 との比較から、本発明の乳剤を用いた試料は高感度でかつ階調の改良された（硬調な）ものであることが分かる。

## 【0 1 9 2】

（実施例 2）

（重層塗布試料の作成、その評価）

特開 2 0 0 1 - 2 2 8 5 7 2 号公報の実施例 4 において、下記の変更以外は試料 4 0 5 と同様な構成でカラーネガ用重層塗布試料 2 0 1 ~ 2 0 7 を作成した。

## 【0 1 9 3】

特開 2 0 0 1 - 2 2 8 5 7 2 号公報に記載の試料 4 0 5 の第 1 1 層（高感度緑感乳剤層）の乳剤 E に代えて前記本発明乳剤 1 - A ~ 1 - G を試料 2 0 1 ~ 2 0 7 を作成した。

## 【0 1 9 4】

これらの試料 2 0 1 ~ 2 0 7 を 4 0 °C、相対湿度 7 0 % の条件下で 1 4 時間硬膜処理を施した。その後、富士フイルム（株）製ゼラチンフィルター SC-39（カットオフ波長が 3 9 0 nm である長波長光透過フィルター）と連続ウェッジを通して 1/100 秒間露光を行い、下記の現像処理を行なった試料を緑色フィルタ

ーで濃度測定することにより写真感度及び階調の評価を行った。

【0195】

現像は富士写真フイルム社製自動現像機FP-360Bを用いて特開2001-228572号公報の実施例4に記載の方法で処理した。

【0196】

写真感度及び階調の結果を下記の表3に示す。感度は得られたマゼンタ濃度特性曲線のかぶり濃度プラス0.1の濃度に到達するのに必要な露光量の逆数の相対値で表示した（試料101の感度を100とした）。また、階調については特性曲線のかぶり濃度よりも0.1及び0.3高い濃度を示す2点を結ぶ直線の傾きをもってその値とし、相対値で表示した（試料101の階調の値を100とした）。

【0197】

【表3】

表 3

試料名	乳剤名	* 感度	* 階調	備考
201	1-A	100	100	比較例
202	1-B	105	102	比較例
203	1-C	132	115	本発明
204	1-D	148	121	本発明
205	1-E	155	123	本発明
206	1-F	102	104	比較例
207	1-H	166	125	本発明

\* 試料201の感度・階調を100として相対値で表した

【0198】

試料201、202、206と試料203、204、205、207との比較から、本発明の乳剤を用いた試料は、実施例1で示した結果と同様にカラーネガ重層中においても、本発明の効果が顕著であった。

【図面の簡単な説明】

【図1】

図 1 は、ホスト平板粒子とそのコーナー部に形成されたエピタキシャル接合部をホスト平板粒子の主平面に垂直に輪切りにしたときの模式図の一例である。

【図 2】

図 2 は、ホスト平板粒子とそのコーナー部に形成されたエピタキシャル接合部をホスト平板粒子の主平面に垂直に輪切りにしたときの模式図の別の例である。

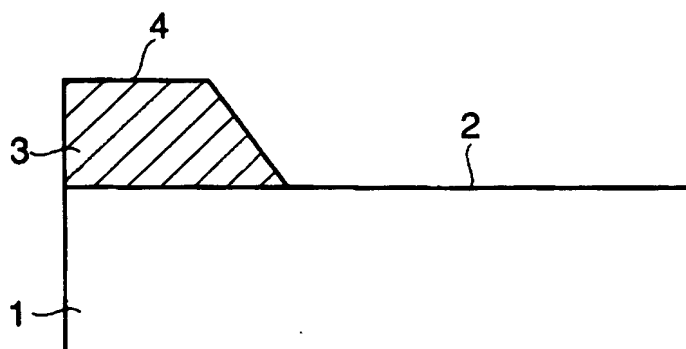
【図 3】

図 3 は、ホスト平板粒子とそのコーナー部に形成されたエピタキシャル接合部をホスト平板粒子の主平面に垂直に輪切りにしたときの模式図の一例である。

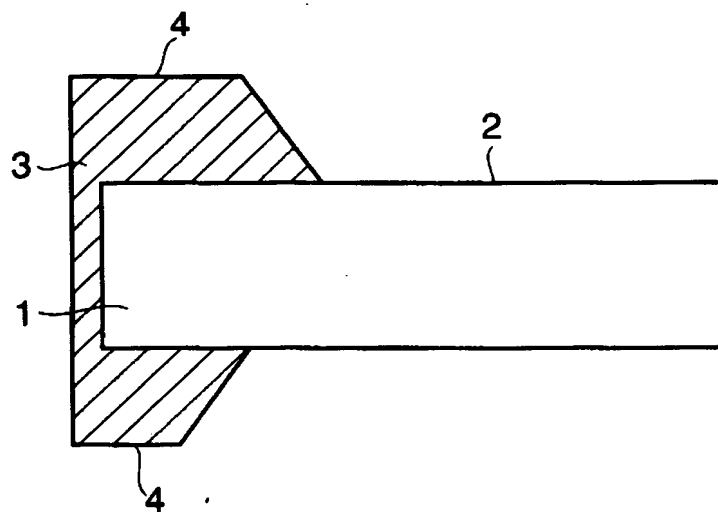
【書類名】

図面

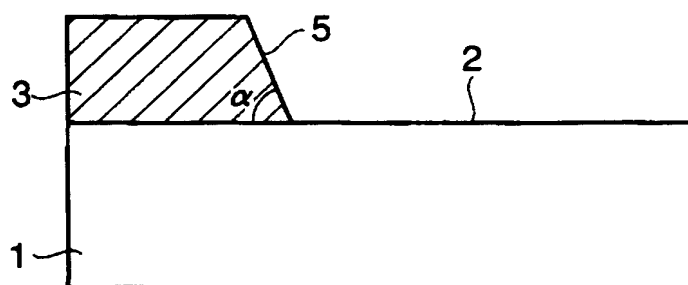
【図 1】



【図 2】



【図 3】



【書類名】 要約書

【要約】

【課題】 高感度かつ階調の改良された、優れたハロゲン化銀写真乳剤を提供し、また、それを用いたハロゲン化銀写真感光材料を提供すること。

【解決手段】 下記 (i) から (i v) を満たすエピタキシャル接合型平板粒子が全粒子の 1 0 0 ないし 5 0 % (粒子個数比率) を占めることを特徴とするハロゲン化銀写真乳剤。

(i) ホスト平板粒子が、 $\{111\}$  面を主平面とし、2枚の平行な双晶面を有する沃臭化銀又は沃塩臭化銀平板粒子である。

(i i) 前記ホスト平板粒子のコーナー部のみに形成されたハロゲン化銀エピタキシャル接合部を1粒子当たり少なくとも1個有する。

(i i i) 前記ハロゲン化銀エピタキシャル接合部の外表面の一部がホスト平板粒子の主平面に平行な面を有する。

(i v) 前記ハロゲン化銀エピタキシャル接合部の外表面の一部が  $\{100\}$  面を有する。

【選択図】 図 1

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号 [000005201]

1. 変更年月日	1990年 8月14日
[変更理由]	新規登録
住 所	神奈川県南足柄市中沼210番地
氏 名	富士写真フイルム株式会社